Über die spezifischen Wärmen einiger Salzlösungen bei tiefen Temperaturen.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Philosophischen Fakultät

der

Vereinigten Friedrichs-Universität Halle-Wittenberg

vorgelegt von

Kurt Maennel
aus Halle a. d. S.

Halle a. d. S.
Buchdruckerei des Waisenhauses.
1911.

Referent: Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. E. Dorn.

Meiner lieben Mutter.

Inhaltsübersicht.

Seite

Einleitung 7

1. Die Versuchsmethoden 8

2. Vorversuche 9

3. Die Apparate 13

a) Kalorimeter 13

b) Heizkörper und Rührer 15

c) Temperaturmessung 18

d) Zeitmessung 22

e) Strommessung 22

4. Gang der Untersuchungen 24

5. Verwertung der Beobachtungen 27

6. Resultate 30

a) Wasserwert 30

b) Calciumchloridlösungen 34

c) Rhodankaliumlösungen 40

d) Rhodanammoniumlösungen 45

7. Theoretische Betrachtungen 53

8. Ergebnisse 73

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544726_0102

Einleitung.

Über die spezifische Wärme verdünnter Salzlösungen sind schon Untersuchungen in größerer Zahl veröffentlicht worden, so vor allem die zahlreichen älteren Versuche von Marignac[1]), Thomsen[2]), Regnault[3]), Person[4]) sowie in letzter Zeit von Teudt[5]), Bindel[6]), Gumlich und Wiebe[7]) und Gröber[8]).

Dieselben beschränken sich jedoch fast ausnahmslos auf Versuchstemperaturen, welche zwischen Zimmertemperatur und 100° liegen.

Nur wenige, wie Gumlich und Wiebe sowie Gröber, haben den Gang der spezifischen Wärme von Lösungen auch bis unterhalb des Gefrierpunktes des Wassers verfolgt. Bei den vorliegenden Untersuchungen, die der gütigen Anregung und der liebenswürdigen Unterstützung des Geh. Reg.-Rates Prof. Dr. E. Dorn ihre Entstehung verdanken und in den Jahren 1909 und 1910 im physikalischen Institut der Friedrichs-Universität Halle-Wittenberg ausgeführt wurden, war der leitende Gedanke bei der Auswahl der Lösungen und der Versuchstemperaturen der, daß im besonderen einige solcher Lösungen auf ihre spezifische Wärme und deren Temperaturabhängigkeit untersucht werden sollten, welche in der Technik zur Herstellung von Kältemischungen Verwendung finden.

Es kommen dabei besonders einige Natrium-, Magnesium- und Calciumsalze, vor allem die Chloride, sowie die rhodansauren Salze der Alkalimetalle und des Ammoniums in Betracht.

---

1) Arch. d. sc. phys. 55, S. 113, 1876.
2) Pogg. Ann. 141, S. 337, 1871.
3) Ann. phys. (3) 9, S. 322, 1843.
4) Ann. d. chim. (3) 33, S. 437, 1851.
5) Diss. Erlangen, 1899/1900.
6) Diss. Erlangen, 1888.
7) Wied. Ann. 66, S. 530, 1898 u. Zeitschr. f. kompr. u. flüss. Gase 2, S. 17 u. S. 39, 1898.
8) Diss. München, 1908.

Vorliegende Untersuchungen beschränken sich auf Calciumchlorid und die Rhodanate des Kaliums und des Ammoniums, welche auf ihre spezifische Wärme und deren Veränderung mit der Temperatur bei verschiedenen Konzentrationen geprüft wurden.

1. Die Versuchsmethoden.

Zur Ermittelung der spezifischen Wärmen von Flüssigkeiten und Lösungen sind zwei Methoden verwendbar und auch viel verwendet worden. Die eine, die sogenannte Mischungsmethode, beruht darauf, daß ein Körper von bekannter spezifischer Wärme c_1, dessen Masse $= m_1$ gr und dessen Temperatur in einem Heizbade auf $t_1{}^0$ gebracht sei, in die zu untersuchende Flüssigkeit eingesenkt wird, deren Masse $= m$ gr und deren Temperatur $= t^0$ gemessen sei. Man beobachtet die gemeinsame Endtemperatur τ nach dem Wärmeaustausch zwischen Flüssigkeit und Einsenkkörper, woraus sich — den Wasserwert des Kalorimeters $= w$ gr als bekannt vorausgesetzt — die spezifische Wärme unter Vernachlässigung aller Korrektionen ergibt als

$$c = c_1 \cdot \frac{m_1}{m} \cdot \frac{t_1 - \tau}{\tau - t} - \frac{w}{m}.$$

Der Nachteil dieser Methode besteht besonders darin, daß es einmal schwierig ist, den Einsenkkörper ohne Wärmeaustausch mit der Umgebung in das Kalorimetergefäß zu bringen, und daß andererseits zur Erzielung eines genügend großen Temperaturanstieges der zu untersuchenden Flüssigkeit der Einsenkkörper auf eine Temperatur erhitzt werden muß, welche um eine große Anzahl von Graden höher als die Flüssigkeitstemperatur liegt, sodaß er bis zur Erreichung der Mischungstemperatur τ ein beträchtliches Temperaturintervall zu durchlaufen hat. Da aber die spezifische Wärme mit der Temperatur variabel ist, und diese Abhängigkeit im allgemeinen noch nicht mit genügender Schärfe für die festen Körper bestimmt ist, so ist es schwer, aus der Temperaturerhöhung auf die genaue Zahl der zugeführten bezw. abgegebenen Kalorien zu schließen.

Von diesen Übelständen frei ist die andere, absolute Bestimmungsmethode für die spezifische Wärme von Flüssigkeiten, welche auch in der vorliegenden Arbeit in Anwendung kam.

Durchfließt ein elektrischer Strom von bekannter Stromintensität $= i$ Ampere einen Leiter, an dessen Enden eine Potentialdifferenz von e Volt gemessen wird, so ist die Stromleistung in Watt durch das Produkt $e \cdot i$ und die Stromarbeit durch Multiplikation mit der Zeit $= x$ Sekunden als $e \cdot i \cdot x$ Wattsekunden oder Joule gegeben. Nun

ist diejenige Wärmemenge, die einem Joule äquivalent ist, $= 0{,}2389$ gr-Kalorien. Liegt also der Leiter in einer Flüssigkeit von der Masse $= m$ gr, deren spezifische Wärme $= c$ sei, und erzeugt einen Temperaturanstieg von $t\,^0$, so muß andererseits die hierzu notwendige zugeführte Wärmemenge $= (m \cdot c + w)\,t$ gr-Kalorien sein. Es wird also

$$0{,}2389 \cdot e \cdot i \cdot z = (m \cdot c + w)\,t$$

oder

$$c = k\frac{e \cdot i \cdot z}{m \cdot t} - \frac{w}{m},$$

wobei bedeuten:

$k = 0{,}2389$,
$e =$ Spannung in Volt,
$i =$ Stromstärke in Ampere,
$z =$ Versuchsdauer in Sekunden,
$m =$ Masse der zu untersuchenden Flüssigkeit,
$t =$ Temperaturanstieg,
$w =$ Wasserwert des gesamten Kalorimeters,
$c =$ spezifische Wärme der Lösung.

2. Vorversuche.

Um mich mit der Methode im allgemeinen und besonders mit den anzubringenden Korrektionen vertraut zu machen und um die geeignetsten Formen und Dimensionen des Kalorimeters zu ermitteln, wurde eine größere Anzahl von Vorversuchen angestellt. Der hierzu verwendete Apparat hatte die in Figur 1 angegebene Form:

Zwei 1 mm starke, gut vernickelte und polierte Neusilberzylinder von 20 cm Höhe und 28 bezw. 18 cm Durchmesser waren konzentrisch auf einen gemeinschaftlichen Kupferboden aufgelötet, dessen Dicke zur Erzielung einer möglichst guten Wärmeleitung 0,5 cm stark gewählt wurde. Das ganze Gefäß wurde mit einer 1,5 cm dicken Filzschicht isoliert, und diese noch zur Vermeidung von Wärmestrahlung mit Stanniol belegt. In dem inneren Gefäß waren 5 cm vom Boden entfernt 8 Häkchen angebracht, welche durch vier diagonale Fäden kreuzweise miteinander verbunden waren. Auf den Fäden stand das eigentliche Kalorimetergefäß aus stark versilbertem und poliertem Neusilber von 12 cm Höhe, 10 cm Weite und 0,5 mm Wandstärke. Verschlossen wurde es durch einen Deckel aus Hartgummi, welcher die nötigen Öffnungen zur Aufnahme von Thermometer, Rührer und Heizkörper trug. Als Rührer diente eine 2 cm weite Messingröhre, welche zur Vermeidung von Wärmeverlusten durch Leitung oben so ausgefeilt war, daß sie nur

noch mit drei dünnen Stäbchen mit dem Schraubengewinde im Deckel verbunden war. In ihr bewegte sich eine von einem kleinen Motor getriebene dreiflüglige Schraube, welche die Lösung in der Röhre hochsaugte und so gründlich durchmischte. Der ganze Apparat wurde durch einen mit Filz und Stanniol überzogenen Deckel abgeschlossen. Als Thermometer dienten zwei $^1/_{10}$ Grad-Thermometer, von denen das eine die Temperatur der Lösung, das andre die der Luft um das Kalorimetergefäß abzulesen gestattete, während ein drittes mit $^1/_1$ Grad-Teilung die Temperatur zwischen den beiden äußeren Zylindern angab.

Die Vorversuche dienten besonders auch zur Ermittelung eines geeigneten elektrischen Heizkörpers. Dieser soll vor allem möglichst rasch die in ihm erzeugte Wärmemenge an die Umgebung abgeben, muß also geringe Trägheit besitzen, und andrerseits darf durch Wärmeleitung nichts nach außen verloren gehen. Vaillant[1]) benutzte als Heizkörper eine Glühlampe, die sich aber wegen der großen Trägheit, und weil ein Teil der elektrischen Energie nicht in Wärme, sondern in Licht verwandelt wird, offenbar weniger eignet. Es wurde deshalb zuerst ein etwa 125 cm langer und 0,1 mm starker Nickeldraht in eine 1 mm starke Glaskapillare geschoben, diese dann spiralenförmig gebogen. Beim Austritt aus der Kapillare waren je zwei 0,7 mm starke Kupferdrähte hart angelötet, die in einer 0,6 cm weiten Glasröhre nach außen geführt wurden, je zwei zum Voltmeter und zum Amperemeter bezw. zur Stromquelle. Die Trägheit dieses Heizkörpers war zwar sehr gering, jedoch machte sich bald der Übelstand bemerkbar, daß der in der Luft der Kapillare liegende Draht, je nachdem er an der Glaswand anlag oder nicht, entweder selbst leicht durch die Strombelastung mürbe wurde und riß oder ein Platzen des Glases verursachte. Nach dem Vorgange von Muller und Fuchs[2]) versuchte ich deshalb den Nickeldraht durch Quecksilberfüllung zu ersetzen, indem ich eine entsprechend engere spiralisch gewundene Kapillare mit Quecksilber füllte, die dann in erweiterte Glasröhren endete, welche auch 5 mm hoch mit Quecksilber gefüllt waren, und in welche dann die Zuleitungen eintauchten. Jedoch bedingte der geringe Durchmesser der Kapillare und die Schwere des Quecksilbers eine solche Zerbrechlichkeit der ungefähr $2^1/_2$ m langen Heizspirale, daß oft leise Erschütterungen, auch bloße Spannungen im Glase infolge ungleichmäßiger Erwärmung durch den elektrischen Strom genügten, um die Kapillare zu zerstören. Das schließliche Resultat der

1) Vaillant, Sur la chaleur spec. de sulfate de cuivre, C. R., T. 141, S. 658ff., 1905.

2) P. Th. Muller u. C. Fuchs, Sur une méthode de déterminer des chaleurs spec. de solutions, C. R., T. 140, I., S. 1639ff., 1905.

Vorversuche hinsichtlich des Heizkörpers war die bei den Hauptversuchen benutzte und dort (S. 15) ausführlich beschriebene Form, die ich teilweise in der äußeren Gestalt dem von Gröber[1]) beschriebenen Heizkörper anpaßte. Der Wasserwert des ganzen Apparates wurde aus der Masse und der spezifischen Wärme der einzelnen Teile berechnet.

Der Gang der Untersuchungen war bei den Vorversuchen folgender: Die zu untersuchende Lösung wurde in einem Emaillegefäß durch eine Kältemischung drei bis vier Grad unter die Versuchstemperatur abgekühlt, dann das äußere Gefäß *MM* (Fig. 1) mit der gleichen Kältemischung gefüllt, und nach einigen Minuten, wenn anzunehmen war, daß das bei der Abkühlung aus dem Luftmantel um das Kalorimetergefäß *KK* kondensierende Wasser sich auf der Wandung des äußeren Gefäßes niedergeschlagen hatte, wurde das innere Gefäß bis zu einer bestimmten Marke mit der abgekühlten Lösung gefüllt. Eine genaue Wägung, welche bei tiefen Temperaturen wegen der Kondensation des Wasserdampfes aus der Luft nicht möglich war, wurde unter Berücksichtigung des bekannten Gewichtes von Gefäß, Rührer, Heizspirale und Deckel nach Beendigung eines jeden Versuches ausgeführt, nachdem die Lösung elektrisch auf Zimmertemperatur erwärmt worden war.

Nach dem Einfüllen der Lösung wurden schnell die Deckel fest aufgesetzt, die Verbindungen hergestellt und dann die ganze Anordnung zum Temperaturausgleich einige Stunden sich selbst überlassen.

Hatten äußeres Kältebad, Luftmantel und Lösung ungefähr gleiche Temperatur angenommen, so begannen die eigentlichen Beobachtungen. Durch Vorperiode und Nachperiode von je 15 Minuten und Ablesung des Ganges der Temperatur in der Lösung und dem Luftmantel wurde nach der von Kohlrausch[2]) angegebenen Methode die Temperaturkorrektion wegen des Wärmeaustausches mit der Umgebung bestimmt. Am Schlusse der letzten Minute der Vorperiode wurde der Strom geschlossen, und während der Hauptperiode, welche 15 Minuten dauerte, Stromstärke, Spannung und Temperatur außen und innen von $^1/_2$ zu $^1/_2$ Minute abgelesen.

Nach Beendigung der Nachperiode wurde die Kältemischung durch einen seitlich an dem äußeren Gefäß angebrachten Hahn (Fig. 1) abgelassen und zur Ermöglichung der Wägung die Lösung elektrisch auf etwa 13° bis 15° erwärmt und dann erst das Kalorimetergefäß herausgenommen.

---

1) H. Gröber, Physik. Untersuch. für die Kältetechnik. Diss. München, S. 21, 1908.

2) F. Kohlrausch, Lehrb. d. prakt. Ph., 10. Aufl., S. 198f., 1905.

Nach der oben (S. 9) abgeleiteten Formel wird dann die spezifische Wärme gefunden als

$$c = k \cdot \frac{e \cdot i \cdot z}{m \cdot t} - \frac{w}{m}.$$

Es wurden zunächst einige Versuche mit Wasser, dann solche mit einer Calciumchloridlösung (20 %, $CaCl_2 + 24{,}7\,H_2O$) ausgeführt. Es seien die Resultate einer Versuchsreihe in Tabelle 1 mitgeteilt. Ein Vergleich dieser Werte mit den mittels des zweiten Apparates gefundenen genaueren Zahlen ergibt, daß immerhin die Ergebnisse angenähert die gleichen sind (vgl. Tabelle 1 und 18).

$CaCl_2$. 20 %. Tabelle 1.

Nr.	Mittlere Versuchstemperat.	Amp.	Volt	t	Zeit	m	w	c
1	— 15 °	1,393	5,402	1,690 °	904,9 sec	1323,4 g	24,9 g	0,711
2	— 10 °	1,394	6,200	1,758	904,5	1430,2	24,6	0,726
3	— 9 °	1,383	5,553	1,700	905,6	1323,3	24,9	0,721
4	— 7 °	1,308	5,122	1,476	902,8	1326,0	24,9	0,729
5	— 5 °	1,428	5,597	1,820	906,6	1304,3	24,9	0,711
6	— 5 °	1,457	5,735	1,828	906,2	1351,6	24,9	0,714
7	— 1 °	1,409	5,532	1,728	904,7	1323,4	24,9	0,720
8	± 0 °	1,500	5,926	1,848	903,8	1351,6	24,9	0,733
9	+ 4 °	1,418	5,637	1,694	904,2	1351,6	24,9	0,736
10	+ 5 °	1,405	5,547	1,677	903,8	1323,4	24,9	0,741

Jedoch zeigte diese Anordnung verschiedene Übelstände, die eine beträchtliche Größe der Beobachtungsfehler bedingten.

Erstens war die Korrektion wegen des Wärmeaustausches mit der Umgebung nicht genau genug, da besondere, an verschiedenen Stellen des Luftmantels ausgeführte Temperaturbeobachtungen ergaben, daß bei Versuchen unter 0° besonders die Temperatur am Boden und an der Seite des Gefäßes MM oft bis zu mehreren Graden von der der Luft oben und vor allem zwischen Kalorimetergefäß KK und äußerem Deckel DD abwich. Die Bestimmung der Temperaturänderung für 1 Minute und 1 Grad Differenz zwischen außen und innen mußte also ungenau ausfallen.

Aus dem gleichen Grunde war es schwierig, die richtige Temperatur für den herausragenden Faden zu ermitteln, welche besonders bei tiefen Temperaturen von wesentlichem Einfluß auf die Bestimmung des Temperaturanstieges ist.

Weiterhin ließ es sich nicht verhindern, daß durch Eindringen von Luft von außen her Wasserdampf in den Luftmantel gelangte, so

daß öfters nach Beendigung eines Versuches bei tiefer Temperatur das Kalorimetergefäß stark mit Wassertröpfchen beschlagen war, also während des Versuches w sich geändert hatte und durch die Kondensationswärme des Wassers die Temperatur ein wenig erhöht wurde.

Endlich machte sich die Zerbrechlichkeit der verwendeten Heizspiralen in höchst störender Weise bemerkbar, da die Neuherstellung und Wasserwertbestimmung einer Heizspirale immer längere Zeit in Anspruch nahmen.

Aus diesen Gründen wurde zu den Hauptversuchen eine neue Versuchsanordnung benutzt, die ich in der äußeren Form teilweise dem in der inzwischen erschienenen Arbeit von Gröber[1]) vorgeschlagenen Apparate anpaßte, und welche mir von obigen Übelständen frei zu sein scheint.

3. Die Apparate.

a) Kalorimeter.

Es sollte vor allem erreicht werden, daß das zur Aufnahme der zu untersuchenden Salzlösung bestimmte Gefäß von möglichst gleichmäßig temperierter Luft umgeben und allseitig den gleichen Strahlungseinflüssen ausgesetzt würde. Es wurde deshalb für das Kalorimeter die in Fig. 2 angegebene Form gewählt.

In einem stark verzinnten Zinkzylinder ZZ von 0,1 cm Wandstärke, dessen Höhe 24 cm und dessen Durchmesser 27 cm betrug, stand auf drei starken 4 cm hohen kupfernen Füßen ein rundes Kupfergefäß KK, dessen lichte Weite = 13 cm und dessen Höhe = 15 cm gewählt wurden. Die Wandstärke betrug 0,5 cm. Durch diese dicke Wandung wurde die Herstellung gleichmäßiger Temperaturen im Innern des Kalorimeters befördert.

An der Außenseite des Kupfergefäßes wurde 3 mm unterhalb des Randes ein ebenfalls 0,5 cm starker und 2 cm breiter Ring angelötet, in welchem vier nach oben stehende kräftige Schraubengewinde eingelassen waren. Als Deckel diente eine Kupferscheibe von gleicher Dicke und 18 cm Durchmesser. An seiner Unterseite war ein 1,5 cm hoher und 0,2 cm starker Ring aufgelötet, welcher genau in das Gefäß von innen eingriff. Um diesen wurde ein starker Gummiring zur Dichtung gelegt. Vier passend am Rande des Deckels angebrachte Bohrungen dienten zum Durchlassen der Schraubengewinde, so daß durch aufgeschraubte Flügelmuttern der Deckel wasserdicht schließend auf das Gefäß aufgepreßt werden konnte. Das ganze Kupfergefäß mit

1) a. a. O., S. 18.

Deckel und Schraube wurde zum Schutze gegen Zerstörung durch die Salze der Kältemischungen stark verzinnt und die Innenflächen zur Reflexion von Wärmestrahlen poliert.

Auf der Innenfläche des Deckels waren drei kleine kupferne Ösen angelötet. An diesen wurde mittels dünner Drähtchen erst das eigentliche zylindrische Kalorimetergefäß aufgehängt (Fig. 2, *SS*). Dieses bestand aus chemisch reinem Silber, seine Wandstärke betrug 0,5 mm, seine Höhe war 12 cm, seine Weite zu 8,5 cm gewählt. Außen wurde es auf Hochglanz poliert. Durch die Anordnung von Mantelgefäß und Silberbecher wurde die Wärmestrahlung stark reduziert, und eine merkliche Wärmeleitung durch die Drähte fand überhaupt nicht statt.

Auf den Boden des kupfernen Mantelgefäßes konnte ein Uhrgläschen mit wasserfreiem Calciumchlorid aufgestellt werden, wodurch die Bildung von Kondensationswasser völlig vermieden wurde. Eine merkliche Verringerung des Lösungswassers durch Verdunstung trat dabei infolge der tiefen Temperaturen nicht ein, vielmehr wurde nur die durch den Rührerstutzen eindringende Feuchtigkeit sofort absorbiert.

Die in dem Silberbecher und der ihn umgebenden Lufthülle angeordneten Thermometer, Rührer und Heizkörper wurden durch vier entsprechend angebrachte Bohrungen des Deckels, welche, wie aus der Zeichnung ersichtlich ist, sich nach oben in teils zylindrische, teils trichterartig sich erweiternde 5 cm hohe Kupferstutzen fortsetzten, nach außen geführt. Die Stutzen für die Thermometer wurden zur besseren Abdichtung durch die Gummistopfen trichterförmig gemacht. Die ursprünglich zylindrische Führung des Stieles des Rührers wurde aus folgendem Grunde auch durch eine trichterförmige ersetzt. Bei dem Auf- und Niedergehen des Rührers wird fortgesetzt etwas Luft vom Feuchtigkeitsgehalt der Zimmeratmosphäre in den Stutzen eindringen, dessen Temperatur stark unter dem Gefrierpunkt liegt. Bei längerem Gehen des Rührwerkes bildet sich daher am oberen Rande des Stutzens ein Eisring, der bei zylindrischer Form desselben zur Verstopfung führen würde. Ein Festfrieren des Rührers wurde übrigens noch dadurch verhindert, daß vor Beginn des Versuches die gläserne Rührerstange und die Innenseite des Stutzens mit einem Tropfen einer sehr konzentrierten und daher nur schwer erstarrenden Calciumchloridlösung benetzt wurden.

Das äußere große, ebenfalls verzinnte Zinkgefäß *ZZ* diente zur Aufnahme der Kältemischungen, von denen es ungefähr 7 bis 9 kg zu einer Füllung benötigte.

Um den ganzen Apparat möglichst lange auf konstanter Temperatur halten zu können, wurde er in einen großen hölzernen Isoliermantel gestellt. Dieser bestand aus einem sechsseitigen Holzkasten *MM*, von

2,5 cm Bodenstärke und 2 cm Wandstärke. Seine äußere Höhe betrug 28 cm, seine lichte Weite von Wandmitte zu Wandmitte 35 cm. Der Zwischenraum zwischen Zinkgefäß und Holzmantel wurde mit gut isolierenden trocknen Sägespänen angefüllt. Der Holzmantel wurde außerdem zur Reflexion strahlender Wärme außen mit starkem Stanniol belegt. Ein sechseckiger Deckel von 2 cm Stärke, der in zwei Teilen mit Falzen fest schließend aufgesetzt werden konnte, schloß das Ganze nach oben hin ab. Er trug die für die Thermometer und Rührer nötigen Bohrungen und war außen und auch innen mit glänzendem Stanniol überzogen. In der Mitte zweier gegenüberliegender Außenseiten des Holzgefäßes waren je zwei übereinanderliegende Holzringe aufgeschraubt. Diese hielten auf zwei vertikalen Holzträgern *TT* ein 20 cm vom Deckel des ganzen Apparates abstehendes Querholz *NN*, welches, wie aus der Figur ersichtlich, den Rührer und die Klemmen für die Stromzuführung trug.

b) Heizkörper und Rührer.

Bei der Konstruktion des Heizkörpers erwies es sich als zweckdienlich, Heizkörper und Rührer zu vereinigen, wie es auch Gröber in seiner Anordnung macht. Es wird hierdurch einmal der Gesamtwasserwert um den Betrag des sonst noch nötigen Rührers verringert, so daß der, wie unten (S. 31) gezeigt werden soll, nur mit gewisser Annäherung bestimmbare subtraktive Bruch $\frac{w'}{m}$ in der angegebenen Formel wesentlich kleiner und damit sein Einfluß auf das Resultat geringer wird. Andererseits wird hierdurch eine möglichst schnelle Abgabe der in dem Heizkörper erzeugten Wärmeenergie an die Lösung erreicht. Die Einrichtung des von mir benutzten Heizkörpers, der im Vergleich mit dem von Gröber angegebenen einen kleineren Wasserwert und eine viel geringere Trägheit besaß, war im einzelnen folgende:

Ein dünnes Glimmerblättchen, dessen Durchmesser 6 cm betrug, wurde in der in der Zeichnung (Fig. 3) angegebenen Weise mit kleinen 1 bis 2 mm langen Einschnitten versehen. Diese dienten zur Aufnahme eines 0,2 mm dicken und ungefähr 225 cm langen Manganindrahtes, welcher bei großem spezifischen Widerstand eine nur geringe Änderung der Leitfähigkeit mit der Temperatur zeigte. Dieser war in vielen Windungen auf das Glimmerblättchen aufgewickelt und mit seinen Enden mehrfach durch je drei bei *a* (Fig. 3) angebrachte Löcher geführt, so daß er straff gespannt blieb und ein gegenseitiges Berühren der einzelnen Windungen unmöglich gemacht wurde. Über und unter diesen eigentlichen Heizkörper wurden zwei gleich geformte dünne

Glimmerblättchen gelegt, und alle drei durch Seidenfaden zusammengehalten. Die Blättchen waren in der in der Zeichnung durch punktierte Linien angedeuteten Weise mit gitterartigen Einschnitten versehen, um eine schnellere Abgabe der Wärmeenergie nach außen zu ermöglichen, und um gleichzeitig Öl und Heizdraht zwischen den drei Blättchen vor Überhitzung zu schützen. Über das obere Glimmerblättchen waren die Enden des Heizdrahtes bis zur Mitte geführt und so von den darunterliegenden Windungen isoliert. An die Enden des Manganinheizdrahtes wurden bei *b* (Fig. 3) zwei kurze starke Platindrähte angelötet, die in ein zylindrisches Glasklötzchen eingeschmolzen waren, und aus dem sie etwa 4 mm oben herausragten.

Der Heizkörper befand sich in einer 7 cm breiten, flachen, kapselartigen Hülle aus 0,2 mm starkem Kupferblech. Die Innenflächen der Kapsel wurden zur nochmaligen, vollständigen Isolation mit zwei möglichst dünnen Glimmerblättchen belegt. Nach oben war eine 1 cm hohe und 7 mm weite, etwas starke kupferne Fassung aufgesetzt, in welche der 8 mm dicke, unten sich etwas verjüngende Glasstiel wasserdicht eingekittet wurde. Dann wurde an jeden Platindraht je ein gut besponnener dicker und ein dünner Kupferdraht angelötet und die Lötstellen durch Glimmerstreifen voneinander isoliert. Die Leitungen führten im Innern des Rührerstieles hoch, welcher etwa 17 cm lang war, nach oben sich ebenfalls verjüngte und in einen massiven Glasstiel von 7 cm Länge und 3 mm Dicke mit angeschmolzener Glasöse sich fortsetzte. An der Ansatzstelle wurden zwei Öffnungen aufgeblasen, durch welche je zwei zusammengehörige Drähte nach außen geführt wurden. Die obere Verjüngung des Rührerstieles ist notwendig, damit dieser mitsamt den Zuleitungen durch die 1 cm weite Führung im Deckel des Mantelgefäßes geführt werden konnten.

Das Glasklötzchen mit dem daranhängenden Heizkörper wurde an den vier Leitungsdrähten in den Stiel gezogen und dicht eingekittet. Dann wurde der untere Deckel aufgesetzt und das Ganze zugelötet. Der runde Einschnitt an dem Heizkörper diente zur Aufnahme des Thermometers. Nach dem Verlöten wurde zunächst eine Widerstandsmessung ausgeführt (ungefähr 21,101 Ohm bei 17,0°) und auf vollständige Isolation geprüft. Dann wurden dem runden Einschnitt gegenüber vorsichtig in die Vertikalwand des Rührers zwei kleine 1 cm weit voneinander entfernte Löcher eingebohrt. In das eine wurde mittels eines Kapillartrichters ganz langsam säurefreies bei — 20° ausgefrorenes Klauenöl eingefüllt, während das andere der Luft zum Abzug diente. Die Füllung muß sehr langsam vorgenommen werden, da das Öl nur ganz allmählich in alle Zwischenräume des Heizkörpers

sich verteilt. Noch besser als Knochenöl eignet sich wohl Paraffinum liquidum, welches erst bei sehr tiefen Temperaturen völlig erstarrt und dessen spezifische Wärme bekannt ist, so daß der Wasserwert rechnerisch aus den Bestandteilen des Rührers gefunden werden kann. Ein später angefertigter Heizkörper wurde deshalb mit Paraffin gefüllt. Nach der Füllung wurde die Kapsel wieder verlötet, gut versilbert und lackiert.

Die Gesamthöhe des Heizkörpers betrug nur 2 mm, wodurch eine sehr schnelle Wärmeabgabe ermöglicht wurde. Ungefähr 20 Sekunden nach der Unterbrechung des Stromes hatte schon die gesamte Lösung mit dem Thermometer die Endtemperatur angenommen.

Der Heizkörper diente gleichzeitig als Rührer. Da besonders nach längerem Gange bei tiefen Temperaturen infolge geringer Eisbildung im Führungsstutzen Reibungswiderstand sich zeigte, so daß der nur etwa 40 gr schwere Rührer nicht mehr durch das eigene Gewicht nach unten gedrückt wurde, so wurde auf den Glasstiel ein schwerer spiralförmig gewundener Bleistreifen aufgesetzt, so daß ein Stehenbleiben des Rührers nicht mehr eintrat. Der Heizkörper wurde durch Fadenübertragung in der aus der Fig. 2 ersichtlichen Weise in gleichmäßig auf- und abgehender Bewegung gehalten. Der Antrieb des Rührwerkes geschah durch einen kleinen aber kräftigen Wassermotor.

Der abnehmbare Querbalken trug außer dem eingelassenen Rad, dessen Schnurlauf sich genau über der Mitte des ganzen Apparates befand, acht Verbindungsklemmen, von denen je zwei benachbarte durch einen Kupferstreifen verbunden waren. Die Zuleitung zu den Drähten des Heizkörpers geschah durch Leitungsschnüre, die infolge ihrer großen Biegsamkeit ein ungehindertes Auf- und Abgehen des Rührers möglich machten. Die zweite und vierte Klemme führten durch eine Doppelleitungsschnur zu den beiden dicken Drähten, die Klemmen 6 und 8 ebenso zu den dünnen Drähten. Alle Verbindungsstellen waren gut gelötet und noch ganz in Siegellack eingebettet, da die dünnen Seelen der Schnüre sehr leicht infolge der andauernden gleichmäßigen Bewegung an den Lötstellen sich berührten oder einzelne Drähtchen rissen und so Stromschwankungen eintraten.

Um die Temperatur der das Silbergefäß umgebenden Lufthülle mit Genauigkeit feststellen zu können, bewegte sich in ihm ein zweiter ringförmiger Rührer *RR* (Fig. 2), der an der dem Führungsstiel gegenüberliegenden Seite wegen des Thermometers nicht geschlossen war. Er wurde durch einen Messingstiel getragen, der in der zylindrischen Fassung lief und oben durch ein leicht abnehmbares Querholz mit dem Stiele des Hauptrührers fest verbunden werden konnte, so daß beide synchron liefern.

c) Temperaturmessung.

Den wesentlichsten Einfluß auf die Genauigkeit kalorimetrischer Messungen übt die Zuverlässigkeit der Bestimmung des Temperaturanstieges aus. Bei vorliegenden Untersuchungen benutzte ich zur Messung des Temperaturanstieges der Lösung während des Versuches ein von der Firma Richter in Berlin besonders zu diesem Zwecke hergestelltes Quecksilber-Hauptnormalthermometer mit $^1/_{10}$-Gradteilung. Das Instrument umfaßte den Temperaturbereich von -39^0 bis $+103^0$, wobei die Intervalle von $+33^0$ bis $+61^0$ und von $+64^0$ bis $+98^0$ durch eingeblasene Erweiterungen ersetzt waren. Es war somit möglich, außer bei dem Eispunkt auch beim Siedepunkt und bei Temperaturen zwischen $+61^0$ und $+64^0$ das Instrument zu prüfen. Außerdem war zum Schutze oberhalb von $+103^0$ noch eine dritte Erweiterung angeblasen. Als Material für Herstellung des Thermometers wurde das bekannte Jenaer Glas 59^{III} verwendet. Die Skala des Instrumentes war so ausgeführt, daß je zehn Millimeter derselben sehr nahe das Intervall von zwei Grad umfaßten. Die genaue Ablesung konnte infolgedessen mittels eines Mikroskopes langer Sehweite erfolgen, welches mit Hilfe einer im Tubus angebrachten Skala direkt $^1/_{10}$ mm und durch Schätzung leicht $^1/_{100}$ mm des Objektes abzulesen gestattete. Die Teilung des Mikroskopes wurde mit dem Normalmeter des hiesigen physikalischen Institutes verglichen, wobei die in 100 Teile geteilte Skala nur am Ende bei Teilstrich 93 bis 100 Abweichungen (— 0,03 bis — 0,1 Skalenteile) zeigte. Da jedoch dieser Teil der Skala nicht benutzt wurde, so konnte von Korrektionen abgesehen werden. Da die gesamte Temperaturänderung während eines Versuches $1{,}5^0$ bis höchstens 2^0 betrug, und da das Mikroskop 1 cm = 2^0 umfaßte, so konnten nach einmaliger Einstellung des Anfangspunktes des Mikroskopes auf einen Teilstrich des Thermometers die gesamten Versuchstemperaturen ohne merklichen Parallaxenfehler abgelesen werden, und zwar gab diese Ablesungseinrichtung die $^1/_{50}$-Grade unmittelbar, sodaß man leicht die $^1/_{500}$-Grade, bei einiger Übung auch die $^1/_{1000}$-Grade schätzen konnte. Außerdem hat diese Methode den Vorteil, daß sie von der Notwendigkeit der Korrektion der Temperaturablesung wegen Skalenfehlers freimacht, da nach einmal erfolgter Einstellung die Temperaturmessung nur noch nach der genauen Teilung des Mikroskopes vorgenommen wurde. Um ein bequemes Einstellen zu ermöglichen, war das Mikroskop auf ein Tischchen aufgesetzt, welches auf dem Holzdeckel des Kalorimeters befestigt war und durch eine Schraube auf die richtige Höhe eingestellt werden konnte. Das Thermometer stand mittels Gummistopfens in dem in Figur 2 mit *aa* bezeichneten

Stutzen und wurde zur Vermeidung von Erschütterungen durch den Gang des Rührers, welche eine mikroskopische Ablesung beinträchtigt hätten, noch oben an dem Querbalken NN jedesmal in geeigneter Weise befestigt.

Das verwendete Thermometer wurde zunächst in der Physikalisch-technischen Reichsanstalt in Berlin geeicht. Da jedoch diese Eichung die für die vorliegenden Zwecke nötige Genauigkeit nicht besaß, so führte ich noch eine genaue Vergleichung meines Instrumentes mit dem Hauptnormalinstrument des hiesigen physikalischen Institutes, welches für die Temperaturen von -2^0 an bereits genau geeicht ist, bei den für meine Untersuchungen in Betracht kommenden Temperaturintervallen durch. Zu diesem Zwecke wurden beide Instrumente in ein genügend großes Glasgefäß möglichst tief eingesenkt, welches mit gut durchgerührtem Wasser gefüllt war. Die Temperaturangaben wurden ähnlich, wie oben angegeben, mittels zweier Mikroskope abgelesen. Da diese Untersuchungen im Winter gemacht wurden, so war es leicht, die Außentemperatur jedesmal nahe der Versuchstemperatur zu machen, wodurch die Korrektion wegen des herausragenden Fadens auf ein Minimum reduziert werden konnte und die Wassertemperatur genügend lange konstant blieb. Bei 0^0 wurde in Eiswasser die Vergleichung vorgenommen, unter dem Gefrierpunkt wurde in der Weise verfahren, daß beide Thermometer in ein mit Quecksilber gefülltes Glasgefäß, in welchem ein Rührer sich befand, gestellt und dieses allseitig von einer Kältemischung umgeben wurde. Die möglichst klein gemachte Korrektion wegen des herausragenden Fadens und die übrigen bekannten Korrektionen des Hauptnormalthermometers wurden dann bei jeder Ablesung genau in Rechnung gesetzt. Um einen Überblick über die Genauigkeit der umfangreichen Vergleichung zu geben, sei hier ein Teil der Ablesungen für einige willkürliche Temperaturen in den Tabellen 2—5 mitgeteilt. Es bedeutet darin:

τ = Ablesung am Normalthermometer des Institutes nach Skalenteilen;

$\partial\tau$ = Skalenkorrektion desselben Thermometers;

τ_1 = korrigierte Ablesung, vermindert um die für 0^0 geltenden korrigierten Skalenteile;

t = Ablesung umgerechnet in Grade;

τ' = Ablesung am zu vergleichenden Thermometer;

n und T = Anzahl der herausragenden Grade und ihre Temperatur;

$\partial\tau'$ = Korrektion für τ;

t' = korrigierte Ablesung;

$\delta = t - t'$ = Fehler des Thermometers.

Tabelle 2.

	τ	$\partial\tau$	τ_1	t	τ'	n	T	$\partial\tau'$	t'	δ
1	132,80	— 0,25	119,53	+ 12,160	+ 12,230	21,0	+ 16,80	— 0,015	+ 12,215	— 0,055
2	133,20	0,25	119,93	12,200	12,275	21,0	16,90	0,016	12,259	0,059
3	133,60	0,25	120,33	12,241	12,312	21,0	16,85	0,015	12,297	0,056
4	134,00	0,25	120,73	12,281	12,360	21,0	16,85	0,015	12,345	0,055
5	134,10	0,25	120,83	12,292	12,365	21,0	16,90	0,015	12,350	0,058
6	134,85	0,25	121,58	12,365	12,440	21,0	16,95	0,015	12,425	0,060
7	134,90	0,25	121,63	12,373	12,445	21,0	16,95	0,014	12,431	0,058
									Mittel =	— 0,059

Tabelle 3.

1	181,05	— 0,27	167,76	+ 17,066	+ 17,167	22,0	+ 18,40	— 0 005	+ 17,162	— 0,096
2	181,07	0,27	167,78	17,068	17,169	22,0	18,40	0,005	17,164	0,096
3	181,42	0,27	168,13	17,104	17,205	22,0	18,50	0,005	17,200	0,096
4	181,45	0,27	168,16	17,107	17,202	22,0	18.50	0,005	17,197	0,090
5	181,45	0,27	168,16	17,107	17,202	22,0	18,50	0,005	17,197	0,090
6	181,45	0,27	168,16	17,107	17,202	22,0	18,50	0,005	17,197	0,090
									Mittel =	— 0,093

Tabelle 4.

1	182,25	— 0,27	168,96	+ 17,188	+ 17,285	28,0	+ 19,40	— 0,010	+ 17,275	— 0,087
2	182,25	0,27	168,96	17,188	17,280	28,0	19,40	0,010	17,270	0,082
3	183,00	0,27	169,71	17,264	17,362	28,0	19,60	0,010	17,352	0,086
4	183,00	0,27	169,71	17,264	17,363	28,0	19,60	0,010	17,353	0,087
5	183,29	0,27	170,00	17,294	17,388	28,0	19,80	0,010	17,378	0,084
6	183,28	0,27	169,99	17,293	17,390	28,0	19,80	0,010	17,380	0,087
									Mittel =	— 0,086

Tabelle 5.

	τ	$\partial\tau$	τ_1	t	τ'	n	T	$\partial\tau'$	t'	δ
1	66,50	— 0,16	53,32	+ 5,424	+ 5,500	15,0	+ 17,00	— 0,027	+ 5,473	— 0,049
2	66,58	0,16	53,40	5,432	5,508	15,0	17,00	0,027	5,481	0,049
3	68,48	0,16	55,30	5,626	5,698	15,0	16,02	0,025	5,673	0,047
4	68,70	0,16	55,52	5,648	5,718	15,0	16,03	0,025	5,693	0,045
									Mittel =	— 0,047

Die Vergleichung der beiden Instrumente war jedoch nicht möglich bei tiefen Temperaturen, da das Normalinstrument nur Temperaturen bis zu ca. — 1,5 ° zu messen gestattete.

Eine graphische Darstellung der Korrektionen ergab, daß die Kurven oberhalb 0° parallel verliefen in einem Abstande von 0,02°, dann jedoch so konvergierten, daß bei Extrapolation der Kurve des Institutsthermometers ein Schnitt bei — 10° eintreten würde.

Eine genauere Diskussion lehrte, daß die infolge hiervon eintretende Unsicherheit in der etwa 1,5 ° betragenden Temperaturdifferenz ausmachen würde bei:

— 10 °	0,003 °	oder	0,2 %
— 9 °	0,003 °	„	0,2 %
— 8 °	0,003 °	„	0,2 %
— 7 °	0,003 °	„	0,2 %
— 6 °	0,002 °	„	0,1 %
— 5 °	0,002 °	„	0,1 %

Zur Bestimmung der Temperatur des das Silbergefäß umgebenden Luftmantels, welche bei Anwendung der Methode von Kohlrausch[1]) zur Ermittelung des Wärmeaustausches mit der Umgebung bekannt sein muß, diente ein Thermometer mit $^1/_{10}$-Gradteilung mit dem Intervall von — 39 ° bis + 11 °, welches mit dem großen Thermometer verglichen wurde. Bei den wenigen Versuchen oberhalb + 11 ° wurde es durch ein gewöhnliches $^1/_{10}$-Gradthermometer ersetzt. Es wurde durch den Stutzen (Figur 2) in den Zwischenraum zwischen Silberbecher und Mantelgefäß eingeführt und durch den Luftrührer mit gut durchgerührter Luft umspült.

Ein einfaches $^1/_1$-Gradthermometer, welches in einer Bohrung des Holzdeckels befestigt war, gab die Temperatur des Kältebades bezw. des Wassermantels in dem großen Mantelgefäß an.

Wesentlich für die genaue Bestimmung des Temperaturanstieges ist die Korrektion für den herausragenden Faden, die folgendermaßen gefunden wurde:

Ein $^1/_{10}$-Gradthermometer wurde jedesmal ungefähr in der Mitte des ganzen herausragenden Fadens dicht neben dem Hauptinstrument aufgehängt und immer gleichzeitig mit diesem abgelesen. Da wegen der mikroskopischen Ablesung die Thermometer durch Auerbrenner beleuchtet werden mußten, wobei infolge Strahlung und strömender Luft falsche Angaben über die Temperatur des herausragenden Fadens erhalten werden würden, so wurde zwischen Lampe und Thermometer ein dicker Holzschirm jedesmal in der Weise aufgestellt, daß nur immer die äußerste Kuppe des Quecksilberfadens beleuchtet wurde. Aus der Anzahl der ganzen herausragenden Grade n und der Temperatur der Umgebung τ wurde dann jedesmal die Korrektion gefunden nach Angabe der P. T. R. als $\partial\tau = \frac{n \cdot \tau}{6300}$.

Obwohl der Temperaturanstieg während des Versuches als Differenz zwischen 2 Temperaturen gefunden wird, zu denen jedesmal die additive

1) Vgl. S. 28.

Größe $\partial\tau$ hinzutritt, so bleibt dieses $\partial\tau$ doch nicht ohne Einfluß auf das Resultat, da sein Wert während des Versuches einmal durch Vergrößerung von ν um 1^0 bis 2^0 und zweitens durch Änderungen der Außentemperatur meist um mehrere Tausenstel-Grad, wie aus den Tabellen ersichtlich ist, für Anfangs- und Endtemperatur verschieden ist. In den Tabellen 6 bis 36 ist unter $\partial\tau$ bereits diese Differenz beider Korrekturen zu verstehen.

d) Zeitmessung.

Die Zeiten für Vorperiode und Nachperiode wurden mittels gewöhnlicher Uhr gemessen. Die genaue Zeit der Hauptperiode gestattete ein Chronograph abzulesen, welcher direkt $^1/_5$ Sekunden gab, so daß die Zeit leicht auf $^1/_{10}$ Sekunde genau gemessen werden konnte. Der Chronograph wurde durch Vergleichung mit einem Chronometer geeicht und zeigte außer einem Nullpunktsfehler von $+0{,}1$ Sekunde bei der meist benutzten Zeit von 6 Minuten eine konstante Korrektion von $+0{,}2$ Sekunden. Beide sind in den Tabellen schon berücksichtigt.

e) Strommessung.

Wie oben gesagt, wurde die spezifische Wärme aus der Äquivalentbeziehung zwischen elektrischer Energie und der Wärmeeinheit bestimmt. Es muß also entweder $i \cdot e$ oder $i^2 \cdot w$, d. h. außer der Stromstärke entweder der Spannungsabfall zwischen den Enden des Heizdrahtes oder sein Widerstand gegeben sein. Es scheint bequemer zu sein, den Widerstand des Drahtes ein für allemal festzustellen und mit $i^2 \times w$ zu rechnen. Jedoch ist w von der Temperatur abhängig und es ist nicht möglich, die wirkliche Temperatur des Drahtes während des Versuches im Heizkörper anzugeben. Auch verändert sich nach längerem Gebrauch der Widerstand allmählich. Es scheint daher zweckmäßiger zu sein, Stromstärke und Spannung einzeln zu messen, obwohl sehr vielfach der andre Weg eingeschlagen worden ist, um die an sich schon zahlreichen Ablesungen innerhalb einer kurzen Zeit (meist $^1/_2$ Minute) nicht noch zu vermehren.

Die Stromstärke wurde mit Hilfe eines Präzisionsinstrumentes von Siemens & Halske gemessen. Dasselbe hatte verschiedene Meßbereiche für Stromstärke und Spannung. Ich benutzte die Stöpselung für 1 Teilstrich $= 0{,}01$ Ampère, wodurch durch Schätzung die Einzelablesung auf $^1/_{1000}$ und der Mittelwert aus zwölf Ablesungen auf $^1/_{10000}$ Ampère Genauigkeit gebracht wurde. Außerdem wurde noch die Stöpselung für 1 Teilstrich $= 0{,}1$ Volt zu der unten angegebenen Vergleichsmessung benutzt. Das Instrument wurde mittels Silbervoltmeters für die in Betracht

kommenden Stromstärken geeicht, und in dem von mir benutzten Meßbereich von ungefähr 0,7 Ampère kein merklicher Fehler gefunden. Da das im Nebenschluß liegende Voltmeter einen geringen Bruchteil des Stromes verbrauchte, so durfte nicht die ganze abgelesene Stromstärke zur Berechnung Verwendung finden. Vielmehr mußte hiervon, wenn i die Ablesung bedeutet, der Betrag $\frac{e}{w}$ abgezogen werden, wobei $e =$ der mittleren Potentialdifferenz des Kalorimeterheizdrahtes während des betreffenden Versuches, und $w =$ dem Widerstand des Voltmeters ist. Letzterer wurde mit der Wolffschen Brücke bei $16^0 = 920{,}33$ Ohm gefunden. In den Tabellen ist

$i =$ der abgelesenen Stromstärke

$i' = i - \frac{e}{w} =$ der zur Berechnung verwendeten Stromstärke.

Zur Messung der Spannung diente ein Präzisionsvoltmeter derselben Firma, welches im Nebenschluß an die unmittelbar am Ende des eigentlichen Heizdrahtes angelöteten dünnen Leitungsdrähte angeschlossen wurde. Es gestattete $^1/_{100}$-Volt zu messen, so daß durch Mittelnehmen eine Genauigkeit von $^1/_{1000}$ Volt ermöglicht wurde. Da dieses Instrument nicht völlig fehlerfrei war, wie durch Vorversuche festgestellt war, so wurde für die gesamte Anordnung die in Figur 4 angegebene Schaltung vorgenommen, welche in einfacher Weise nach jedem Versuch unter sonst gleich bleibenden Bedingungen eine Vergleichung zwischen Voltmeter und dem Präzisionsinstrument ermöglichte. Zu diesem Zwecke wurden die Voltangaben des Präzisionsinstrumentes mittels des Kompensationsapparates von Wolff kontrolliert, wobei innerhalb des benutzten Spannungsbereiches ein merklicher Fehler nicht gefunden wurde. Es war nun nur nötig, nach Schluß der Nachperiode die in Figur 4 mit w bezeichnete Stromwippe umzulegen, so daß der Strom durch die oben gezeichneten direkt miteinander verbundenen Klemmen geht; darauf wurde das Normalinstrument von Ampère auf Volt umgestöpselt und der Achtnapf A so umgestellt, daß die Verbindungsstücke aa und bb in die angedeuteten Lagen $a'a'$ und $b'b'$ kommen. Es wird, wie die Figur zeigt, erreicht, daß das Normalinstrument und das zu vergleichende parallel als Voltmeter an die Enden des Heizdrahtes geschaltet werden, während im Hauptschluß das Ampèremeter durch eine entsprechende Leitung von gleichem Widerstand ersetzt wird. Es wurden so nach jedem Versuch durch kurzes Einschalten nach der Nachperiode durch je drei bis vier Ablesungen beide Instrumente verglichen. Die gefundene Korrektion ist in den Werten für e in den Tabellen schon enthalten.

Die Spiegel unter den Zeigern der Instrumente verhinderten Parallaxenfehler bei den Ablesungen, welche von $^1/_2$ zu $^1/_2$ Minute vorgenommen wurden. Zur Beobachtung dienten zwei fest in richtiger Höhe aufgestellte Ablesungslupen.

Den nötigen gleichmäßigen Strom lieferten zehn große Zellen der Akkumulatorenanlage des physikalischen Institutes, welche nur zu diesem Zwecke benutzt wurden. Da stets, besonders aber nach kurz vorhergegangener Aufladung, Stromstärke und Spannung in den ersten Minuten nach dem Einschalten um relativ große Beträge sank, so wurde vor jedem Versuch zunächst das Kalorimeter ausgeschaltet, an seine Stelle ein passender Widerstand gelegt, ungefähr 5 Minuten der Strom geschlossen und dann erst der eigentliche Versuch begonnen. Es wurde hierdurch eine fast völlige Konstanz des Stromes erreicht.

Eine genaue Übersicht über die Schaltung gibt die Skizze in Figur 4. Hierin bedeutet:

B = Stromquelle,
R = Rheostat,
S = Stromschlüssel,
W = Wippe,
A = Quecksilberachtnapf.

Außerdem sind die beiden Meßinstrumente gezeichnet, wobei A das Normalinstrument, V das Voltmeter bedeutet.

4. Gang der Untersuchungen.

Zur Orientierung sei der Gang eines Versuches mitgeteilt.

Die gesamten Versuche wurden in einem Kellerraum des physikalischen Institutes ausgeführt, da so eine möglichst gleichmäßige Außentemperatur, wie sie zur genauen Bestimmung der Korrektionen nötig ist, erhalten wurde.

Durch besondere Vorversuche wurde zunächst der ungefähre Erstarrungspunkt der zu untersuchenden Lösung festgestellt bezw. geprüft, ob bei tiefen Temperaturen bereits ein Auskristallisieren des Salzes stattfindet. Zu diesem Zwecke wurde ein bis zur Hälfte mit der Lösung gefülltes Probiergläschen mit darinstehendem Thermometer in ein Kältebad gebracht und bis zum Erstarren abgekühlt. War die Lösung erstarrt, so wurde das Gläschen herausgenommen und vorsichtig erwärmt. Diejenige Temperatur, bei welcher sich gerade flüssiger und fester Aggregatzustand bezw. flüssige Lösung und auskristallisiertes Salz nebeneinander hielten, war dann die untere Grenze, bis zu welcher die Lösungen auf ihre spezifische Wärme hin geprüft wurden.

Zunächst wurde nun das Silbergefäß gut getrocknet und leer gewogen. Sein Gewicht betrug ungefähr 136,4 gr. Nachdem es bis zu einer Marke mit der zu untersuchenden Flüssigkeit gefüllt war, wurde es nochmals gewogen. Dann wurde Silbergefäß, Luftrührer und Heizkörper in den Deckel des kupfernen Mantelgefäßes eingesetzt, ein Uhrgläschen mit Trockenmittel auf dem Boden aufgestellt, der Deckel mit daranhängendem Silbergefäß aufgesetzt und fest verschraubt, nachdem der Gummiring noch mit etwas Fett abgedichtet worden war, dann das Ganze in das größere Zinkgefäß gestellt.

Bei Versuchen oberhalb des Gefrierpunktes wurde jetzt das ganze Zinkgefäß mit Wasser gefüllt, welches durch Einwerfen von Eisstückchen bis auf die gewünschte Temperatur abgekühlt wurde. Da die Wärmeisolation durch die Sägespäne und die starke Holzwandung nach außen sehr gut war, so ließ sich die Temperatur leicht stundenlang fast konstant halten, und nur ab und zu brauchte ein Stück Eis eingeworfen zu werden.

Sollten bei 0° Versuche angestellt werden, so wurde nach dem Einstellen des Kupfergefäßes in den Zinkbecher der ganze Zwischenraum, auch oben und unten mit fein geschabtem Eis gefüllt, und dann Wasser bis zum Rande nachgegossen. Um zu verhindern, daß hierbei ein großer Teil des Eismantels durch das etwa 12° warme Wasser wieder geschmolzen wurde, kühlte ich das Wasser vorher selbst durch Eis erst auf 0° ab und brachte es dann erst in das Kalorimeter. Auf diese Weise gelang es, die Temperatur tagelag konstant auf 0° zu erhalten.

Bei Temperaturen unter 0° endlich, wie sie meistens benutzt wurden, war das ganze Gefäß mit Kältemischung zu füllen. Durch eine größere Anzahl von Vorversuchen waren geeignete Salze und Mischungsverhältnisse festgestellt. Stets, auch im Winter, wurde nicht Schnee, sondern geschabtes Eis verwandt, da Schnee zu lufthaltig und locker ist, und deshalb wenig brauchbare Mischungen gibt. Sehr gute Temperaturen erhält man mit Calciumchlorid-Eisgemischen, welche bis — 40° hinabzugehen gestatten. Die verhältnismäßig große Menge des zu einer Füllung nötigen Salzes ließ es jedoch als wenig ökonomisch erscheinen und wurde zunächst durch den fast ebenso wirkenden im großen gewonnenen Kainit ersetzt. Dieser hat jedoch den Nachteil, noch stark durch Steinchen usw. verunreinigt zu sein. Weitere Versuche ergaben, daß sich ganz vorzüglich Staßfurter Badesalz zu Kältemischung eignet, welches dann bei den meisten Versuchen angewendet wurde, nachdem die nötigen Mischungsverhältnisse zur Erzielung der Temperaturen zwischen $\pm$ 0° und — 30° ausprobiert waren.

Es empfahl sich, die Kältemischung gesondert anzusetzen und erst nach Erreichung der richtigen Temperatur (ungefähr 2° unter der Versuchstemperatur) in das Kalorimeter überzufüllen.

Dann wurde der Deckel fest aufgesetzt, die Thermometer eingesenkt, die Leitungsschnüre zu den Klemmen geführt und nun der ganze Apparat sich selbst überlassen. Infolge der sehr geringen Wärmeleitung vom Kupfergefäß durch die Luft zum Silberbecher mit der Lösung dauerte es geraume Zeit, ehe die Lösung die Temperatur der umgebenden Kältemischung angenommen hatte. Eine Abkühlung vor dem Einfüllen in das Kalorimeter war nicht möglich, weil sonst sich Wasserdampf der Atmosphäre auf der Oberfläche kondensiert hätte. Es wurde deshalb die Zusammenstellung des Kalorimeters stets abends vorgenommen, nötigenfalls während der Nacht noch einmal Kältemischung bezw. Eis nachgefüllt. Am Vormittag des nächsten Tages konnte dann der eigentliche Versuch begonnen werden.

Zur Erzielung einer gleichmäßigen Temperaturverteilung schon vom Anfange der Vorperiode an wurde das Rührwerk etwa 20 Minuten vorher in Gang gesetzt und unter Ausschaltung des Kalorimeters die ganze Anordnung aus dem oben (S. 24) mitgeteilten Grunde einige Zeit mit Strom belastet.

Vorperiode. Die Vorperiode dauerte 15 Minuten. Während dieser Zeit wurde der Gang der Temperatur auf $^1/_{1000}$ Grad von Minute zu Minute abgelesen, während der Rührer in möglichst gleichmäßiger Bewegung gehalten wurde. Von Zeit zu Zeit wurde auch die Temperatur des herausragenden Fadens gemessen. Die letzte Ablesung wurde 5 Sekunden vor Ablauf der letzten Minute gemacht und mit Schluß derselben möglichst gleichzeitig mit der einen Hand der Strom geschlossen und mit der andern die Arretierung des Chronographen ausgelöst.

Hauptperiode. In der Hauptperiode, welche 6, selten 8 Minuten umfaßte, mußten nach jeder halben Minute Thermometer, Strom- und Spannungsmesser abgelesen werden. Es genügten dabei vollständig Ablesungen auf $^1/_{100}$ Grad, da die Werte nur zur Bestimmung der mittleren Temperaturen in den einzelnen Minuten benutzt wurden. Die Beobachtungen wurden in der Reihenfolge vorgenommen, daß zu Beginn jeder halben Minute Volt- und Amperemeter und möglichst genau mit Schluß derselben der Gang der Temperatur abgelesen wurde. Am Schluß der letzten Minute wurde entsprechend wie beim Beginn der Strom geöffnet und gleichzeitig der Chronograph arretiert. Die Länge der Hauptperiode und die Stärke des Stromes waren so bemessen, daß jedesmal eine Temperaturerhöhung von etwa 1,5° erreicht wurde.

Nachperiode. Infolge der Trägheit von Thermometer und Heizkörper stellte sich nicht sofort nach Öffnung des Stromes eine konstante

Endtemperatur ein, sondern das Thermometer stieg noch, um dann, da die Temperatur der Lösung am Schlusse der Hauptperiode stets höher war als die der Umgebung, nach Erreichung eines höchsten Standes langsam wieder zu sinken. Dieser höchste Punkt des Temperaturganges, welcher nach 20 bis 25 Sekunden bereits erreicht war, wurde abgelesen und dann wieder 15 Minuten lang von Minute zu Minute der Gang der Temperatur beobachtet. Mittels Lupe wurde die genaue Dauer der Hauptperiode am Chronographen abgelesen.

Nach Schluß der Nachperiode wurde die oben (S. 23) angegebene Umschaltung vorgenommen und durch mehrfaches Ablesen die Korrektion für das Voltmeter bestimmt.

5. Verwertung der Beobachtungen.

Die Verwertung der gemachten Beobachtungen wird am einfachsten an der Hand eines zahlenmäßig angeführten Versuches veranschaulicht.

Bei einer beliebig herausgegriffenen Untersuchung über eine zehnprozentige Lösung von Kaliumrhodanat wurden folgende Ablesungen gemacht:

1. Vorperiode.

Zeit	Temperatur	$a_1 - a_{\frac{n}{2}+1}$ [1]
$6^h\ 50'$	$+0{,}737°$	—
$51'$	$0{,}736$	—
$52'$	$0{,}735$	—
$53'$	$0{,}735$	—
$54'$	$0{,}734$	—
$55'$	$0{,}733$	—
$56'$	$0{,}732$	—
$57'$	$0{,}731$	—
$58'$	$0{,}729$	$0{,}008$
$59'$	$0{,}727$	$0{,}009$
$7^h\ 0'$	$0{,}726$	$0{,}009$
$1'$	$0{,}724$	$0{,}011$
$2'$	$0{,}722$	$0{,}012$
$3'$	$0{,}721$	$0{,}012$
$4'$	$0{,}720$	$0{,}012$
$5'$	$0{,}718$	$0{,}013$
Mittel:	$+0{,}728°$	$0{,}011$

also wird dt_1 [1] $= \frac{0{,}011}{8} = 0{,}0014°$.

1) Vgl. S. 29.

2. Hauptperiode.

Zeit	Ampere	Volt	Temperatur
7^h 5′ 30″	0,6985	14,670	+ 0,79°
6′	0,6980	14,670	0,92
6′ 30″	0,6980	14,670	1,05
7′	0,6978	14,665	1,18
7′ 30″	0,6977	14,660	1,32
8′	0,6972	14,648	1,46
8′ 30″	0,6968	14,638	1,59
9′	0,6965	14,628	1,72
9′ 30″	0,6962	14,620	1,86
10′	0,6960	14,615	1,99
10′ 30″	0,6957	14,612	2,13
11′	0,6954	14,609	2,26

Als höchste Temperatur wurde + 2,315° abgelesen. Die Zeit betrug 359,9 + 0,3 = 360,2 Sekunden, die Masse der Lösung 553,45 gr.

3. Nachperiode.

Zeit	Temperatur	$a_1 - a_{\frac{n}{2}+1}$
7^h 12′	+ 2,315°	—
13′	2,308	—
14′	2,299	—
15′	2,290	—
16′	2,282	—
17′	2,273	—
18′	2,264	—
19′	2,256	—
20′	2,247	0,068
21′	2,238	0,070
22′	2,230	0,069
23′	2,220	0,070
24′	2,213	0,069
25′	2,204	0,069
26′	2,195	0,069
27′	2,188	0,068
Mittel:	+ 2,202°	0,069

Es wird also $dt_2 = \frac{0{,}069}{8} = 0{,}0086°$.

Die zur Berechnung dienende Formel war $c = k \cdot \frac{e \cdot i \cdot x}{m \cdot t} - \frac{w}{m}$.

Die Stromstärke i ergibt sich als Mittelwert der zwölf Ablesungen $= 0{,}6970$ Ampere, die mittlere Spannung betrug nach dem Voltmeter 14,642 Volt, wozu noch die durch Vergleichsmessung gefundene Korrektion von $-0{,}077$ Volt tritt. Also wird $e = 14{,}565$ Volt.

Den Hauptteil der Berechnung nimmt die Bestimmung des wahren Temperaturanstieges ein. Kohlrausch[1]) verfährt in der Weise, daß aus der Änderung der Temperatur für je eine Minute und je ein Grad Differenz zwischen Innen- und Umgebungstemperatur während der Vor- und Nachperiode auf die während der Hauptperiode aus der Umgebung aufgenommene oder an diese abgegebene Wärmemenge geschlossen wird. Diese zunächst auch bei vorliegenden Untersuchungen angewandte Methode zeigt jedoch verschiedene Nachteile. Einmal benötigt sie zwei Thermometer, die genau geeicht und miteinander verglichen sein müssen. Weiterhin häufen sich bei Anwendung der elektrischen Methode die Ablesungen innerhalb einer Minute in der Hauptperiode derartig, daß die einzelnen nur schwer mit genügender Schärfe von einem Beobachter ausgeführt werden können. Auch ist in dem Luftmantel zwischen Silbergefäß und Kupfermantel ein Durchrühren nicht in dem Maße möglich, daß das Quecksilberthermometer bei seiner im Vergleich zu der geringen Masse der Luft großen Trägheit wirklich die genaue Lufttemperatur zeigt. Abgesehen von diesen experimentellen Schwierigkeiten hat diese Korrektionsmethode noch den Nachteil, daß nur der Wärmeaustausch mit der umgebenden Luft bestimmt wird, während die Wärmeverluste durch Wärmestrahlung und Wärmeableitung durch Rührer, Thermometer usw. gänzlich unberücksichtigt bleiben.

Aus allen diesen Gründen scheint mir die Methode von Ostwald[2]) zuverlässigere Werte zu ergeben, welche auf dem Gedanken beruht, aus dem Gange der Temperatur in Vor- und Nachperiode diejenige Temperatur zu bestimmen, bei welcher ein Wärmeaustausch überhaupt nicht stattfinden würde. Aus dem Abstand der mittleren Temperatur während der einzelnen Minuten der Hauptperiode von diesem Temperaturpunkt wird dann die Korrektion für den Temperaturanstieg gefunden:

Es seien in der Vorperiode und der Nachperiode je n Ablesungen $a_1, a_2, a_3, \ldots . a_n$ gemacht und die Differenzen gebildet

$$\begin{aligned} a_1 - a_{\frac{n}{2}+1} &= \delta_1 \\ a_2 - a_{\frac{n}{2}+2} &= \delta_2 \\ &\ldots\ldots\ldots \\ a_{\frac{n}{2}} - a_n &= \delta_{\frac{n}{2}} \end{aligned}$$

1) Vgl. S. 11.

2) Ostwald-Luther, Physikalisch-chemische Messungen.

Das Mittel aller δ von δ_1 bis $\delta_{\frac{n}{2}}$ sei $= \delta'$, welches dann durch Division mit $\frac{n}{2}$ die mittlere Abnahme pro Minute $dt = \frac{\delta'}{\frac{n}{2}}$ ergibt. Wir bezeichnen dies dt für die Vorperiode mit dt_1, für die Nachperiode mit dt_2.

Die mittleren Temperaturen von Vor- und Nachperiode seien t_1 und t_2. Während sich also die Temperatur um $t_2 - t_1$ Grade ändert, beträgt die Änderung der mittleren Abnahme pro Minute $dt_2 - dt_1$. Das Verhältnis $\frac{dt_2 - dt_1}{t_2 - t_1}$ gibt dann die Änderung der mittleren Abnahme pro Minute bei Ansteigen der Temperatur um 1°. Es sei $\frac{dt_2 - dt_1}{t_2 - t_1} = \tau$ gesetzt.

Dividiert man nun dt_1 durch τ und zieht das so erhaltene Temperaturintervall von der Mitteltemperatur t_1 ab, so erhält man die Temperatur T_1, nach welcher hin die Temperatur in der Vorperiode abnimmt. Ebenso erhält man aus der Nachperiode den Wert $T_2 = t_2 - \frac{dt_2}{\tau}$.

T_1 und T_2 müßten, gleichbleibende Umgebungstemperatur vorausgesetzt, gleich sein. Tatsächlich weichen sie meist etwas voneinander ab. Ihr Mittelwert T gibt also diejenige Temperatur, bei welcher kein Wärmeaustausch mehr stattfände.

Es seien nun τ_1, τ_2, τ_3 ... die Mitteltemperaturen der einzelnen Minuten der Hauptperiode, ihre Abstände von T sind dann $\tau_1 - T$, $\tau_2 - T$, $\tau_3 - T$ .... Die Summe dieser Differenzen multipliziert mit τ gibt dann den gesuchten Wärmeverlust als $\partial t = \tau [(\tau_1 - T) + (\tau_2 - T) + \ldots\ldots]$, wobei $T = t_1 - \frac{dt_1}{\tau} = t_2 - \frac{dt_2}{\tau}$ und $\tau = \frac{dt_2 - dt_1}{t_2 - t_1}$ ist.

In dem oben zitierten Beispiel würde dann sein:

$dt_1 = 0{,}0014°$ und $t_1 = +0{,}728°$

$dt_2 = 0{,}0086°$ und $t_2 = +2{,}202°$

$dt_2 - dt_1 = 0{,}0072°$ und $t_2 - t_1 = 1{,}474°$

also $\tau = \frac{0{,}0072}{1{,}474} = 0{,}0049°$.

Weiter wird $T_1 = +0{,}728 - 0{,}287 = +0{,}441$ und $T_2 = +2{,}202 - 1{,}761 = +0{,}441$, also wird $T = \frac{T_1 + T_2}{2} = +0{,}44°$.

Die Mitteltemperaturen τ_1, τ_2, τ_3 ... sind nun:

$+0{,}82$, $+1{,}05$, $+1{,}34$, $+1{,}59$, $+1{,}86$, $+2{,}13$

und deren Abstände von $T = (\tau_1 - T)$ ....

$0{,}38$, $0{,}61$, $0{,}90$, $1{,}15$, $1{,}42$, $1{,}69$.

Die Summe $(\tau_1 - T) + (\tau_2 - T) + \ldots$ wird also 6,15, also der gesamte Wärmeverlust $= 0{,}0049 \cdot 6{,}15 = 0{,}030^0 = \partial t$.

Die Anfangstemperatur wurde aus den Ablesungen der letzten 5 Minuten der Vorperiode extrapoliert, und ebenso aus dem Gange der Nachperiode die gemeinschaftliche Endtemperatur gefunden, also hier $+0{,}718$ und $+2{,}315$. Der Temperaturanstieg beträgt also ohne Korrektionen $t' = 1{,}597^0$. Die Korrektion wegen des herausragenden Fadens betrug $0{,}002^0$, das oben berechnete ∂t $0{,}030^0$, also der wahre Temperaturanstieg war $t = 1{,}597 + 0{,}002 + 0{,}030 = 1{,}629^0$.

Hieraus berechnet sich dann die spezifische Wärme der Lösung zu $c = 0{,}897$.

6. Resultate.

a) Wasserwert.

Da die Massen und die spezifischen Wärmen der den Heizkörper und Rührer zusammensetzenden Substanzen einzeln nicht bekannt waren, so wurde der gesamte Wasserwert empirisch bestimmt, indem an Stelle der zu untersuchenden Lösungen Wasser mit bekannter spezifischer Wärme als Kalorimeterflüssigkeit benutzt wurde.

Nach der gleichen Formel ergibt sich dann für den Wasserwert w der Ausdruck $w = k \cdot \frac{i \cdot c \cdot \varkappa}{t} - c_t \cdot m$, wobei c_t die spezifische Wärme des Wassers bei der Versuchstemperatur t bedeutet.

Vorteilhafter wäre es gewesen, die einzelnen Bestandteile des Rührers usw. vorher zu wiegen und hieraus den Wasserwert zu berechnen, da die hier verwandte Methode auf nicht sehr große Genauigkeit Anspruch erheben kann. Während nämlich bei Berechnung der spezifischen Wärme aus der oben (vgl. S. 28) gegebenen Formel ein Fehler von $^1/_{500}{}^0$ eine Änderung des Resultates von nur 0,1 % bedingt, würde der gleiche Fehler, wie er doch völlig innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler liegt, bei Verwendung derselben Formel für die Bestimmung des Wasserwertes bereits eine Änderung von 3 % nach sich ziehen. Deshalb wurde eine große Anzahl von Versuchen angestellt und aus allen dann das Mittel genommen. Es wurde aber davon abgesehen, die Änderungen des Wasserwertes mit der Temperatur zu bestimmen, da dieselben, wie aus einer angenäherten Rechnung mit den spezifischen Wärmen der Bestandteile und deren Temperaturabhängigkeit folgt, kleiner würden als die wahrscheinlichen Fehler, und da sie auch einen merklichen Einfluß auf das Ergebnis nicht haben würden. Im übrigen wird die Unsicherheit bei der Bestimmung von w ohne wesentlichen Einfluß auf das Resultat bleiben, da w in der Formel noch durch

m, d. h. durch Werte zwischen 500 und 700 dividiert wird, wobei also auch der Fehler im gleichen Verhältnis verkleinert wird.

Für die spezifischen Wärmen des Wassers, welche vielfach, so von Rapp[1]), Velten[2]), Bartoli und Stracciati[3]), Dieterici[4]), Lüdin[5]) untersucht worden sind, wurden die von Dieterici gefundenen Werte zugrunde gelegt.

Die Ausführung der Wasserwertversuche war die gleiche wie die oben (S. 26) angegebene. Es wurde eine Versuchsreihe über den Wasserwert vor den Hauptuntersuchungen über Salzlösungen und eine zweite nach Abschluß derselben zur Kontrolle ausgeführt. Beide stimmen, wie die folgenden Tabellen zeigen, in ihrem Mittelwert merklich überein; es wurde also für alle Versuche der Wasserwert als

$$w = 27{,}0 \text{ gr}$$

angenommen. Aus den Massen und spezifischen Wärmen der Kalorimeterteile würde dafür 26 bis 28 gr sich ergeben.

Zufällig waren bei fast allen Wasserwertbestimmungen die Korrektionen wegen des herausragenden Fadens $< 0{,}001\,^{0}$, so daß sie vernachlässigt werden konnten. Die Werte für n, τ und $\partial\tau$[6]) sind daher in Tabelle 6 bis 8 fortgelassen. Bei einigen Versuchen, bei denen $\partial\tau > 0{,}001\,^{0}$ wurde, ist $\partial\tau$ bereits in ∂t enthalten.

Es seien nunmehr die Versuchsergebnisse zahlenmäßig mitgeteilt. Tabelle 6/7 enthält die Versuche vor den Hauptversuchen, Tabelle 8 die Kontrollversuche, und zwar bedeutet in den Tabellen:

T = mittlere Versuchstemperatur, ermittelt aus der Hauptperiode:
i = abgelesene Stromstärke;
$i' = i - \frac{e}{w}$ (vgl. S. 23);
e = Spannung (korrigiert);
t = abgelesener Temperaturanstieg;
∂t = Temperaturkorrektion;
t' = wahrer Temperaturanstieg;
m = Masse des Wassers;
$c_t \cdot m$ = Produkt aus Masse und spezifischer Wärme des Wassers;
x = Zeit (korrigiert);
w = Wasserwert.

---

1) Rapp, Dissertation Zürich, 1883.
2) Velten, Wied. Ann. Band 21, S. 3.
3) Bart. u. Stracc., Wied. Ann. Beibl. 1891, S. 761 u. 1893, S. 638 u. 1038.
4) Dieterici, Ann. d. Phys., IV. 16, S. 593ff. (1905).
5) Lüdin, Dissertation Zürich, 1895.
6) Vgl. die Erläuterungen zu Tabelle 9 (S. 34).

Wasserwert I.

Tabelle 6.

	T	i	i'	e	t	n	τ	$\partial\tau$	∂t	t'	m	$c_t \cdot m$	z	w
1	+2,3	0,6856	0,6700	14,395	1,516	—	—	—	0,003	1,519	517,6	520,6	356,2	19,9
2	1,9	0,6805	0,6650	14,297	1,493	—	—	—	0,023	1,516	510,4	513,4	361,9	29,1
3	2,7	0,6818	0,6663	14,273	1,477	—	—	—	0,036	1,513	510,4	513,4	362,5	31,2
4	1,7	0,6804	0,6650	14,247	1,466	—	—	—	0,055	1,521	510,4	513,4	366,3	31,8
5	3,3	0,6793	0,6639	14,222	1,418	—	—	—	0,077	1,495	510,4	513,2	360,8	31,3
6	2,0	0,6790	0,6636	14,213	1,510	—	—	—	0,012	1,522	510,4	513,6	362,1	22,6
7	3,1	0,6796	0,6642	14,213	1,481	—	—	—	0,034	1,515	510,4	513,2	363,2	27,6
8	3,9	0,6850	0,6694	14,364	1,442	—	—	—	0,115	1,557	503,3	505,5	362,3	29,2
9	3,1	0,6860	0,6704	14,378	1,492	—	—	—	0,089	1,581	503,3	506,0	365,4	26,4
10	7,4	0,6817	0,6662	14,286	1,628	—	—	—	0,048	1,580	503,3	504,8	367,8	24,2

Wasserwert I.

Tabelle 7.

11	+14,5	0,6847	0,6692	14,320	1,509	—	—	—	0,043	1,552	499,8	499,8	360,4	32,4
12	15,2	0,6840	0,6685	14,288	1,504	—	—	—	0,043	1,547	499,8	499,8	366,1	[40,4]
13	14,8	0,6836	0,6681	14,286	1,506	—	—	—	0,035	1,541	499,8	499,8	364,8	[40,7]
14	15,1	0,6841	0,6686	14,298	1,253	—	—	—	0,044	1,297	499,8	499,8	301,4	30,9
15	1,2	0,7056	0,6895	14,754	1,654	—	—	—	0,019	1,673	500,0	504,0	365,7	27,5
16	7,7	0,7069	0,6908	14,853	1,614	—	—	—	0,010	1,624	500,0	501,5	350,7	25,3
17	1,6	0,6730	0,6577	14,114	1,474	—	—	—	0,030	1,504	499,9	503,2	362,2	31,7
18	3,7	0,6890	0,6734	14,435	1,534	—	—	—	0,062	1,596	500,0	502,4	365,8	30,0
19	2,1	0,6826	0,6671	14,320	1,535	—	—	—	0,024	1,559	499,8	503,0	361,7	26,6
20	2,0	0,6845	0,6689	14,380	1,529	—	—	—	0,016	1,545	517,6	520,9	363,1	19,7

Mittel = 27,6

Wasserwert II.

Tabelle 8.

	T	i	i'	e	t	n	τ	$\partial\tau$	∂t	t'	m	$c_t \cdot m$	x	w
1	+1,5	0,6732	0,6579	14,069	1,371	—	—	—	0,010	1,381	553,5	557,3	361,8	22,3
2	2,9	0,6736	0,6584	14,082	1,317	—	—	—	0,038	1,355	553,5	556,7	360,2	32,1
3	5,8	0,6843	0,6688	14,313	1,515	—	—	—	0,040	1,475	543,5	545,6	368,6	26,0
4	9,2	0,5813	0,6653	14,659	1,185	—	—	—	0,034	1,219	553,6	555,2	360,2	29,8
5	10,3	0,5823	0,6663	14,655	1,251	—	—	—	0,007	1,244	553,6	554,7	360,1	[19,6]
6	11,5	0,5808	0,6648	14,663	1,206	—	—	—	0,021	1,227	553,6	554,7	360,2	26,5
7	2,7	0,5816	0,6657	14,622	1,182	—	—	—	0,045	1,227	553,6	556,9	360,3	23,6
8	3,7	0,5804	0,6645	14,637	1,150	—	—	—	0,074	1,224	553,6	556,9	359,8	23,6
9	4,6	0,5813	0,6654	14,636	1,126	—	—	—	0,094	1,220	553,6	556,3	360,0	27,3
													Mittel =	26,4

b) Calciumchloridlösungen.

Zur Ansetzung der Lösungen wurde technisch wasserfreies Calciumchlorid benutzt. Die Untersuchungen wurden mit drei verschiedenen Konzentrationen ausgeführt und zwar mit 10-, 20- und 30proz. Lösungen, welche, in der üblichen Weise geschrieben, den Konzentrationen $CaCl_2 + 55{,}5\ H_2O$, $CaCl_2 + 24{,}7\ H_2O$ und $CaCl_2 + 14{,}4\ H_2O$ entsprechen.

Es seien nunmehr die Versuchsergebnisse im einzelnen angeführt, die Bezeichnungsweise ist die gleiche wie beim Wasserwert (vgl. S. 32), nur sind noch folgende Daten mit aufgenommen:

τ = Temperatur des herausragenden Fadens;

n = Länge des herausragenden Fadens in ganzen Graden;

$\partial\tau$ = hieraus berechnete Korrektion,

wobei die jedesmal obere Angabe für τ und n sich auf die Anfangs-, die untere auf die Schlußtemperatur der Hauptperiode bezieht.

Eine Übersicht über die Ergebnisse findet sich auf S. 40, Tabelle 18.

$CaCl_2$. 10%. I. (—5° bis ± 0°.) Tabelle 9.

	T	i	i'	e	t	n	τ	$\partial\tau$	∂t	t'	m	$\frac{w}{m}$	z	c
1	— 4,5	0,6731	0,6578	14,119	1,501	15,8 17,3	21,4 21,4	0,002	0,013	1,486	603,45	0,045	361,5	0,850
2	— 3,0	0,6727	0,6574	14,113	1,463	17,3 18,8	21,1 21,1	0,002	0,018	1,479	603,45	0,045	361,0	0,852
3	— 1,7	0,6740	0,6587	14,124	1,461	18,6 20,1	21,6 21,6	0,001	0,031	1,491	603,45	0,045	362,7	0,851
4	— 0,9	0,6683	0,6531	13,980	1,439	17,5 19,0	21,3 21,2	0,000	0,024	1,461	603,45	0,045	360,6	0,847

Mittel = 0,850
± 0,001

$CaCl_2$. 10%. II. (± 0° bis + 5°.) Tabelle 10.

1	+ 4,7	0,6821	0,6667	14,252	1,520	21,0 22,5	22,1 22,1	0,001	0,018	1,503	603,45	0,045	360,6	0,858
2	+ 7,3	0,6813	0,6659	14,237	1,532	23,1 24,6	22,7 23,0	0,000	0,026	1,506	603,45	0,045	360,2	0,853
3	+ 9,2	0,6809	0,6655	14,232	1,514	25,1 26,5	22,7 22,7	0,003	0,017	1,500	603,45	0,045	360,9	0,857

Mittel = 0,856
± 0,002

$CaCl_2$. 20 %. I. (—15° bis —10°.) Tabelle 11.

	T	i	i'	e	t	n	$\imath$	$\partial\imath$	∂t	t'	m	$\frac{w}{m}$	$\varkappa$	c
15	— 15,0	0,6847	0,6692	14,320	1,778	8,3 10,1	20,0 20,0	0,007	0,030	1,801	603,60	0,045	364,1	0,722
16	— 12,0	0,6853	0,6686	14,333	1,806	11,5 13,3	20,2 21,0	0,007	0,013	1,786	603,60	0,045	360,9	0,723
17	— 10,1	0,6843	0,6676	14,333	1,783	9,3 11,1	21,3 21,7	0,007	0,021	1,797	603,60	0,045	362,6	0,720
18	— 12,0	0,6898	0,6741	14,420	1,865	13,3 15,5	21,3 22,1	0,007	0,001	1,859	603,55	0,045	371,3	0,724
19	— 10,0	0,6901	0,6744	14,428	1,794	15,4 17,2	22,1 22,2	0,005	0,032	1,821	603,55	0,045	369,3	0,736
25	— 16,0	0,6789	0,6635	14,191	1,686	10,3 12,0	17,4 17,8	0,007	0,045	1,724	603,55	0,045	359,9	0,734
26	— 14,7	0,6790	0,6636	14,193	1,659	11,7 13,4	18,3 18,5	0,006	0,061	1,714	603,55	0,045	361,5	0,742
27	— 13,3	0,6786	0,6632	14,192	1,755	13,1 14,8	18,9 18,9	0,005	0,011	1,739	603,55	0,045	361,2	0,729
29	— 15,6	0,6727	0,6574	14,078	1,649	10,9 12,5	19,1 19,2	0,006	0,072	1,715	587,50	0,046	361,4	[0,746]
30	— 14,4	0,6736	0,6583	14,094	1,641	12,0 13,7	20,1 20,2	0,006	0,089	1,724	587,50	0,046	360,6	[0,749]
													Mittel =	0,729
													±	0,006

$CaCl_2$. 20%. II. (—10° bis —5°.) Tabelle 12.

	T	i	i'	e	t	n	τ	$\partial\tau$	∂t	t'	m	$\frac{w}{m}$	x	c
1	— 6,0	0,6852	0,6698	14,219	1,777	21,9 23,7	20,0 20,0	0,000	0,019	1,758	602,1	0,045	362,6	0,735
20	— 8,3	0,6897	0,6740	14,409	1,701	17,1 18,8	22,3 22,3	0,003	0,059	1,757	603,5	0,045	360,6	0,744
21	— 6,8	0,6851	0,6696	14,305	1,692	18,6 20,3	22,3 22,3	0,002	0,072	1,762	603,5	0,045	363,4	0,737
22	— 5,0	0,6848	0,6693	14,291	1,795	18,8 20,6	20,0 20,0	0,002	0,029	1,764	603,5	0,045	364,3	0,737
32	— 5,9	0,6729	0,6576	14,096	1,744	12,5 14,2	19,2 19,4	0,004	0,003	1,743	587,5	0,046	362,0	0,736
														Mittel = 0,738
														± 0,003

$CaCl_2$. 20%. III. (—5° bis ± 0°.) Tabelle 13.

3	— 2,6	0,6844	0,6689	14,292	1,729	21,0 22,8	20,0 20,0	0,000	0,026	1,755	602,1	0,045	363,8	0,741
4	— 4,8	0,6816	0,6662	14,248	1,820	20,7 22,6	20,0 20,0	0,000	0,057	1,763	586,1	0,046	360,0	0,743
5	— 2,4	0,6817	0,6663	14,248	1,799	21,0 22,8	20,0 20,0	0,000	0,025	1,774	586,1	0,046	360,5	0,739
6	— 0,4	0,6816	0,6662	14,257	1,794	21,9 23,7	20,0 20,0	0,000	0,009	1,785	586,1	0,046	361,3	0,737
9	— 3,8	0,6755	0,6602	14,119	1,739	19,5 21,3	21,2 21,2	0,001	0,018	1,720	603,2	0,045	365,6	0,740
23	— 2,6	0,6827	0,6671	14,252	1,710	20,7 22,4	21,0 21,0	0,006	0,014	1,728	603,5	0,045	362,6	0,745
24	— 1,1	0,6823	0,6667	14,232	1,682	20,8 22,5	21,2 21,2	0,006	0,049	1,725	603,5	0,045	361,4	0,743
31	— 5,0	0,6736	0,6583	14,115	1,742	18,6 20,3	18,7 18,9	0,004	0,041	1,697	587,5	0,046	362,7	[0,755]
33	— 4,3	0,6790	0,6636	14,207	1,753	12,6 14,3	20,3 20,5	0,004	0,007	1,756	587,5	0,046	360,1	0,742
														Mittel = 0,741
														± 0,002

$CaCl_2$. 20 %. IV. ($\pm 0^0$ bis $+5^0$.) Tabelle 14.

	T	i	i'	e	t	n	τ	$\partial\tau$	∂t	t'	m	$\frac{w}{m}$	z	c
7	+ 1.5	0,6818	0,6664	14,253	1,793	20,7 22,6	23,0 23,0	0,000	0,004	1,797	576,1	0,047	363,5	0,749
11	+ 3,3	0,6756	0,6603	14,121	1,643	20,7 22,3	21,2 21,2	0,001	0,082	1,726	603,3	0,045	368,6	0,743
12	+ 4,5	0,6758	0,6605	14,122	1,589	21,8 23,4	20,4 20,4	0,001	0,107	1,697	603,3	0,045	363,1	0,745
13	+ 5,4	0,6758	0,6605	14,126	1,587	21,8 23,4	21,5 21,5	0,002	0,118	1,707	603,3	0,045	364,1	0,743
14	+ 6,2	0,6873	0,6718	14,350	1,648	22,6 24,2	22,5 22,5	0,003	0,092	1,743	603,3	0,045	359,5	0,742
10	+ 1,1	0,7766	0,6611	14,133	1,669	18,4 20,1	20,2 20,2	0,000	0,037	1,706	603,3	0,045	362,6	0,742
28	+ 5,1	0,6801	0,6647	14,217	1,767	28,5 30,3	20,3 20,4	0,003	0,036	1,734	603,6	0,045	361,5	[0,735]

Mittel = 0,744
$\pm$ 0,002

$CaCl_2$. 30 %. I. (-15^0.) Tabelle 15.

1	− 15,5	0,6769	0,6616	14,137	1,735	9,7 11,1	22,3 22,3	0,008	0,008	1,719	703,4	0,038	359,7	0,626
2	− 14,5	0,6711	0,6558	14,115	1,613	11,8 13,4	22,7 22,7	0,006	0,093	1,700	703,4	0,038	360,5	0,628
3	− 14,0	0,6721	0,6568	14,101	1,726	12,2 14,0	22,6 22,6	0,008	0,002	1,720	703,4	0,038	361,3	0,622

Mittel = 0,625
$\pm$ 0,002

$CaCl_2$ 30 %. II. (— 5°.) Tabelle 16.

	T	i	i'	e	t	n	$\imath$	$\partial\imath$	∂t	t'	m	$\frac{w}{m}$	z	c
5	— 6,0	0,6710	0,6557	14,100	1,729	20,1 21,9	22,2 22,2	0,002	0,054	1,673	703,4	0,038	361,6	0,640
6	— 3,4	0,6710	0,6557	14,085	1,692	22,8 23,5	22,6 22,8	0,001	0,021	1,670	703,4	0,038	361,4	0,640
8	— 3,5	0,6815	0,6563	14,244	1,605	23,7 25,4	24,3 24,3	0,001	0,101	1,707	703,4	0,038	358,5	0,638
9	— 1,7	0,6783	0,6629	14,170	1,698	22,0 23,7	21,0 21,6	0,001	0,017	1,714	703,4	0,038	360,6	0,633
													Mittel = 0.638 ± 0,002	

$CaCl_2$ 30 %. III. (+15°.) Tabelle 17.

10	+ 14,6	0,6831	0,6734	14,103	1,722	34,9 36,6	21,7 21,4	0,006	0,005	1,733	703,4	0,038	361,1	0,648
11	+ 16,3	0,6783	0,6629	14,165	1,638	35,6 38,1	21,6 21,7	0,007	0,041	1,686	703,4	0,038	361,0	0,645
7	+ 10,3	0,6724	0,6571	14,060	1,694	35,5 37,2	22,0 22,0	0,006	0,033	1,667	703,4	0,038	361,0	0.641
													Mittel = 0.645 ± 0,002	

Tabelle 18.

	30%	20%	10%
−15°	0,625	0,729	—
−10°	—	0,738	—
− 5°	—	0,741	0,850
± 0°	0,638	—	—
+ 5°	—	0,744	0,856
+10°	—	—	—
+15°	0,645	—	—
+30°[1])	0,647[1])	0,757[1])	0,813[1])

Die Zusammenstellung der für Calciumchloridlösungen gefundenen Werte in Tabelle 18 zeigt, daß die spezifische Wärme, entsprechend der bisherigen Erfahrung, mit der Konzentration abnimmt, mit der Temperatur aber steigt, und zwar schneller steigt, als die des in der Lösung enthaltenen Wassers. Die für 20 und 30 % gefundenen Werte schließen sich gut an die von Teudt bei höherer Temperatur gefundenen Zahlen an, während bei 10 % beide Beobachtungen stark abweichen.

c) Rhodankaliumlösungen.

Die Substanz wurde chemisch rein von Merck-Darmstadt bezogen. Die Angaben über Konzentrationen beziehen sich auf Gewichtsteile kristallinischen (also nicht wasserfreien) Salzes auf 100 Gewichtsteile der Lösung. Es wurden wieder 10-, 20- und 30prozentige Lösungen untersucht.

Die Ergebnisse sind in den folgenden Tabellen zusammengestellt. Eine vollständige Übersicht enthält Tabelle 27, S. 45.

---

1) Nach Teudt, Dissertation Erlangen, 1899/1900.

KCNS. 10%. I. (±0°.) Tabelle 19.

	T	i	i'	e	t	n	τ	$\partial\tau$	∂t	t'	m	$\frac{w}{m}$	z	c
1	+ 1,2	0,6956	0,6797	14,556	1,590	21,3 22,6	19,1 19,3	0,000	0,020	1,610	553,5	0,049	361,6	[0,910]
2	+ 2,2	0,6956	0,6797	14,556	1,585	22,5 24,1	19,9 20,1	0,001	0,048	1,634	553,5	0,049	362,1	0,897
3	+ 1,5	0,6970	0,6811	14,565	1,597	21,7 23,3	21,3 21,0	0,002	0,030	1,629	553,5	0,049	360,2	0,897
4	+ 2,2	0,6970	0,6811	14,568	1,600	22,4 24,0	20,6 20,6	0,001	0,049	1,650	553,5	0,049	362,7	0,892
5	+ 1,3	0,6967	0,6808	14,564	1,603	21,5 23,1	19,7 19,7	0,002	0,021	1,626	553,5	0,049	361,2	0,901
6	+ 1,4	0,6954	0,6795	14,536	1,612	21,7 23,3	19,9 20,0	0,001	0,027	1,640	553,5	0,049	361,4	0,890
7	+ 1,5	0,6950	0,6791	14,544	1,617	21,7 23,3	18,2 18,2	0,000	0,021	1,638	553,5	0,049	360,8	0,890
													Mittel =	0,895
														± 0,005

KCNS. 10%. II. (+20°.) Tabelle 20.

8	+ 18,8	0,7052	0,6890	14,855	1,657	35,0 36,7	20,8 21,2	0,006	0,023	1,686	553,5	0,049	363,6	0,903
9	+ 19,3	0,7066	0,6904	14,864	1,645	35,5 37,2	21,5 21,5	0,009	0,030	1,684	553,5	0,049	363,0	0,905
10	+ 20,6	0,7062	0,6900	14,854	1,616	36,9 38,5	21,8 21,8	0,009	0,067	1,692	553,5	0,049	363,4	0,901
													Mittel =	0,903
														± 0,001

KCNS. 20 %. I. (— 5°.) Tabelle 21.

	T	i	i'	e	t	n	τ	$\partial\tau$	∂t	t'	m	$\frac{w}{m}$	z	c
7	— 5,8	0,7081	0,6919	14,896	1,680	14,5 16,1	19,3 19,5	0,003	0,055	1,732	603,5	0,045	363,2	0,811
8	— 6,0	0,6946	0,6788	14,503	1,577	18,3 19,6	19,1 19,2	0,002	0,095	1,670	603,5	0,045	364,6	0,806
9	— 4,8	0,6940	0,6782	14,490	1,535	19,5 21,0	19,1 19,2	0,001	0,125	1,659	603,5	0,045	362,9	0,805
10	- 5,0	0,7015	0,6855	14,654	1,688	19,3 21,0	19,5 19,5	0,001	0,005	1,682	603,5	0,045	361,1	0,809
													Mittel =	0,808
													±	0,002

KCNS. 20 %. II. (± 0°.) Tabelle 22.

1	+ 1,6	0,7079	0,6917	14,920	1,699	21,8 23,5	20,8 20,8	0,001	0,041	1,741	603,6	0,045	361,5	0,804
2	+ 2,0	0,7075	0,6913	14,928	1,681	22,3 23,9	20,4 20,1	0,003	0,045	1,729	603,6	0,045	361,3	0,809
3	+ 3,4	0,7072	0,6910	14,916	1,641	23,6 25,2	20,2 20,5	0,000	0,084	1,725	603,6	0,045	361,6	0,811
4	+ 4,3	0,7078	0,6916	14,917	1,606	24,6 26,2	21,5 21,5	0,002	0,116	1,724	603,6	0,045	360,6	0,808
5	+ 2,0	0,7050	0,6888	14,896	1,711	22,3 24,0	20,6 20,7	0,001	0,023	1,735	603,6	0,045	361,0	0,801
6	+ 3,6	0,7049	0,6887	14,886	1,672	23,7 25,5	21,3 21,6	0,003	0,068	1,743	603,6	0,045	366,0	0,808
11	+ 4,6	0,6997	0,6738	14,571	1,557	28,8 30,4	20,5 20,7	0,002	0,107	1,666	603,6	0,045	362,7	0,814
12	+ 4,8	0,7008	0,6747	14,592	1,677	29,0 30,7	21,1 21,5	0,002	0,003	1,682	603,6	0,045	362,2	0,807
													Mittel =	0,808
													±	0,003

KCNS. 20 %. III. (+5°.) Tabelle 23.

	T	i	i'	e	t	n	τ	$\partial\tau$	∂t	t'	m	$\frac{w}{m}$	z	c
13	+ 6,3	0,7003	0,6844	14,574	1,657	30,6 32,2	21,5 21,7	0,003	0,015	1,675	603,5	0,045	361,5	0,808
14	+ 5,6	0,7109	0,6947	14,875	1,676	28,9 30,5	22,2 22,4	0,002	0,060	1,738	603,5	0,045	362,2	0,808
15	+ 8,8	0,7098	0,6936	14,846	1,740	32,0 33,7	20,8 20,9	0,005	0,008	1,737	603,5	0,045	361,5	0,804
16	+ 7,0	0,7112	0,6950	14,862	1,588	31,3 32,9	21,2 21,4	0,003	0,142	1,733	603,5	0,045	362,9	0,812
17	+ 8,8	0,7113	0,6951	14,855	1,594	33,1 34,7	21,4 21,5	0,005	0,129	1,728	603,5	0,045	360,3	0,808
													Mittel =	0,808
														+ 0,002

KCNS. 30 %. I. (−10°.) Tabelle 24.

9	− 7,6	0,7128	0,6966	14,863	2,003	17,4 19,4	21,8 21,9	0 002	0,070	1,931	603,6	0 045	359,6	0,719
10	− 10,5	0,7026	0,6866	14,658	1,913	14,6 16,5	20,3 20,5	0,006	0,031	1,876	603,6	0,045	360,0	0,720
11	− 8,6	0,7020	0,6860	14,662	1,873	16,5 18,4	21,2 21,3	0,004	0,022	1,891	603,6	0,045	361,0	0,715
12	− 9,9	0,7030	0,6870	14,675	1,858	15,3 17,1	20,0 20,3	0,004	0,027	1,881	603,6	0,045	359,8	0,719
13	− 11,3	0,7010	0,6850	14,658	1,836	14,8 16,7	21,0 21,3	0,006	0,045	1,875	603,6	0,045	362,0	0,723
14	− 9.8	0,7016	0,6856	14,680	1 880	16,3 18,2	21,3 21,4	0,004	0,008	1,884	603,6	0,045	361,1	0,719
													Mittel =	0,719
														+ 0,001

KCNS. 30 %. II. (— 5 °.) Tabelle 25.

	T	i	i'	e	t	n	τ	$\partial\tau$	∂t	t'	m	$\frac{w}{m}$	x	e
1	— 6,0	0,7098	0,6937	14,835	1,935	19,1 20,7	21,7 21,8	0,003	0,025	1,907	603,6	0,045	362,1	0,729
7	— 4,9	0,7090	0,6929	14,851	1,940	20,2 22,2	20,4 20,4	0,002	0,028	1,910	603,6	0,045	361,3	0,726
8	— 3,0	0,7091	0,6930	14,839	1,881	22,2 24,0	20,4 20,4	0,000	0,026	1,907	603,6	0,045	363,3	0,731
15	— 3,9	0,7009	0,6850	14,638	1,861	22,3 24,3	20,5 20,9	0,002	0,009	1,850	603,6	0,045	362,5	0,733
16	— 1,1	0,7010	0,6851	14,657	1,850	25,0 26,9	22,1 22,2	0,001	0,009	1,842	603,6	0,045	360,6	0,734
														Mittel = 0,730
														± 0,003

KCNS. 30 %. III. (± 0 °.) Tabelle 26.

2	+ 1,5	0,7053	0,6893	14,727	1,857	27,1 29,0	20,9 21,2	0,001	0,020	1,878	603,6	0,045	361,4	0,729
3	+ 2,0	0,7052	0,6892	14,734	1,847	27,7 29,5	21,6 21,7	0,002	0,020	1,869	603,6	0,045	360,4	0,730
4	+ 3,6	0,7043	0,6883	14,725	1,811	29,3 31,3	22,3 22,4	0,002	0,079	1,892	603,6	0,045	362,7	0,725
5	+ 3,7	0,7038	0,6878	14,716	1,904	29,3 31,2	21,7 21,5	0,005	0,019	1,890	603,6	0,045	360,5	[0,720]
6	+ 5,6	0,7030	0,6870	14,709	1,838	31,2 33,0	21,7 21,8	0,004	0,024	1,866	603,6	0,045	360,2	0,728
17	+ 0,6	0,7006	0,6846	14,654	1,810	26,7 28,5	22,7 22,8	0,001	0,047	1,858	603,6	0,045	361,5	0,731
18	+ 1.6	0,7005	0,6846	14,647	1,816	27,7 29,5	21,2 21,5	0,001	0,023	1,840	603,6	0,045	360,8	0,734
														Mittel = 0,730
														± 0.002

Tabelle 27.

	30%	20%	10%
—10°	0,719	—	—
— 5°	0,730	0,808	—
± 0°	0,730	0,808	0,895
+ 5°	—	0,808	—
+10°	—	—	—
+15°	—	—	0,903

Das Rhodankalium zeigt also im wesentlichen die gleichen Eigenschaften wie das Chlorcalcium, nur ist bei ihm die Abhängigkeit von der Konzentration und zugleich auch von der Temperatur geringer als bei den Calciumchloridlösungen.

d) Rhodanammoniumlösungen.

Die Substanz wurde ebenfalls von Merck bezogen. Die Prozentzahlen beziehen sich auf Gewichtsteile kristallinischen Salzes in 100 Teilen Lösung. Eine Zusammenstellung der Beobachtungen gibt Tabelle 37 (S. 52). Im einzelnen gestalteten sich die Versuche folgendermaßen:

NH_4CNS. 10 %. I. (+5°.) Tabelle 28.

	T	i	i'	e	t	n	τ	$\partial\tau$	∂t	t'	m	$\frac{w}{m}$	z	c
1	+2,9	0,7040	0,6879	14,780	1,567	23,2 24,8	21,5 21,5	0,001	0,069	1,637	553,6	0,049	361,3	0,920
2	+4,1	0,7037	0,6876	14,770	1,533	21,4 22,9	22,1 22,2	0,001	0,104	1,638	553,6	0,049	360,9	0,918
3	+1,8	0,7039	0,6878	14,782	1,612	19,1 20,7	20,8 21,0	0,000	0,026	1,638	553,6	0,049	360,2	0,916
4	+3,2	0,7037	0,6876	14,775	1,583	20,5 22,1	21,5 21,5	0,001	0,071	1,655	553,6	0,049	362,7	0,913
5	+2,7	0,7047	0,6886	14,781	1,585	22,9 24,5	21,5 21,9	0,000	0,044	1,629	553,6	0,049	360,7	[0,924]
6	+4,0	0,7040	0,6879	14,772	1,547	24,3 25,8	22,0 22,2	0,001	0,091	1,639	553,6	0,049	359,8	0,914
7	+5,2	0,7036	0,6875	14,761	1,512	24,5 26,0	22,5 22,6	0,001	0,138	1,651	553,6	0,049	361,8	0,911
														Mittel = 0,915
														± 0,003

NH_4CNS. 10 %. II. (+15°.) Tabelle 29.

8	+16,4	0,7055	0,6894	14,764	1,597	32,1 33,7	20,0 20,4	0,005	0,027	1,629	553,6	0,049	359,6	0,921
9	+17,7	0,7047	0,6887	14,763	1,530	33,5 35,1	21,4 21,6	0,006	0,073	1,609	553,6	0,049	360,1	[0,933]
10	+18,7	0,7042	0,6882	14,757	1,530	35,5 37,0	22,3 22,4	0,007	0,099	1,636	553,6	0,049	360,4	0,916
11	+19,7	0,7038	0,6878	14,756	1,496	34,0 35,5	22,2 22,4	0,006	0,133	1,635	553,6	0,049	360,3	0,917
12	+16,2	0,7041	0,6881	14,754	1,611	30,5 32,2	21,2 21,5	0,006	0,019	1,636	553,6	0,049	359,8	0,915
13	+17,6	0,7036	0,6876	14,751	1,571	31,9 33,5	21,2 21,9	0,001	0,059	1,629	553,6	0,049	360,9	0,921
														Mittel = 0,918
														± 0,003

NH_4CNS. 20 %. I. (— 5°) Tabelle 30.

	T	i	i'	e	t	n	τ	$\partial\tau$	∂t	t'	m	$\frac{w}{m}$	z	c
1	— 4,5	0,6980	0,6820	14,670	1,398	18,4 19,8	21,6 21,8	0,002	0,055	1,451	553,6	0,049	300,0	0,844
2	— 3,4	0,6980	0,6820	14,641	1,382	19,4 20,8	22,5 22,7	0,002	0,080	1,460	553,6	0,049	300,3	0,838
3	— 5,7	0,6931	0,6772	14,561	1,627	17,1 18,7	22,7 23,7	0,005	0,073	1,695	553,6	0,049	360,2	[0,856]
4	— 5,6	0,6933	0,6779	14,555	1,725	17,1 18,8	23,4 24,2	0,005	0,021	1,741	553,6	0,049	362,1	0,837
5	— 4,1	0,6920	0,6762	14,528	1,657	18,6 20,3	24,4 24,6	0,003	0,064	1,718	553,6	0,049	359,9	0,839
7	— 3,6	0,6934	0,6776	14,548	1,439	19,3 20,7	22,5 22,7	0,004	0,000	1,435	553,6	0,049	299,9	0,841
10	— 4,9	0,6918	0,6760	14,524	1,375	18,0 19,4	23,2 23,3	0,002	0,054	1,427	553,6	0,049	300,1	0,843
11	— 3,8	0,6916	0,6758	14,513	1,347	19,1 20,4	23,8 23,9	0,002	0,081	1,426	553,6	0,049	300,2	0,843
12	— 4,4	0,6926	0,6768	14,524	1,398	18,5 19,9	23,1 23,3	0,002	0,032	1,428	553,6	0,049	299,8	0,842
13	— 3,2	0,6921	0,6763	14,510	1,360	19,7 20,7	23,6 23,8	0,001	0,064	1,423	553,6	0,049	300,4	0,846
													Mittel =	0,843
													±	0,003

NH_4CNS. 20 %. II. ($\pm 0^0$.)

Tabelle 31.

	T	i	i'	e	t	n	τ	$\partial\tau$	∂t	t'	m	$\frac{w}{m}$	z	c
6	— 2,7	0,6921	0,6763	14,525	1,622	20.0 21,6	24,7 24.8	0,001	0,099	1,720	553,6	0,049	359,9	0,843
8	— 2,2	0,6920	0,6762	14 526	1,398	20,6 22,0	23,4 23,7	0,002	0,033	1,426	553,6	0,049	300,9	0,846
9	— 1,4	0,6925	0,6767	14,529	1,396	21,5 22,8	23,0 23,1	0,001	0,027	1,422	553,6	0,049	300,3	0,848
14	— 2,1	0,6948	0,6790	14,530	1,423	20,8 22,2	23,0 23,0	0,001	0,000	1,422	553,6	0,049	300,1	0,850
15	— 0,8	0,6934	0,6776	14,533	1,373	22,1 23,5	23,4 23,6	0,001	0,037	1,409	553,6	0,049	300,2	0,857
16	+ 0,1	0,6908	0,6750	14,477	1,364	23.0 24,4	24,2 24.2	0,000	0,058	1.422	553,6	0,049	300,1	[0.842]
17	+ 0,2	0,7035	0,6874	14,755	1,439	23,0 24,5	24 3 24,7	0,001	0,020	1,458	553,6	0,049	300,3	0,853
18	+ 1,4	0,7033	0,6872	14,753	1,423	24,2 25,6	22,7 22,7	0,000	0,047	1,470	553,6	0,049	300,4	0,846
19	+ 0,7	0,7041	0,6880	14,759	1,430	23,5 25,0	21,5 21,9	0,001	0,010	1,439	553,6	0,049	300,1	[0,865]
20	+ 1,9	0,7032	0,6871	14,746	1,415	24,8 26,2	22,1 22,2	0,001	0,061	1,477	553,6	0,049	300,2	0,842
22	+ 1,4	0,7033	0,6872	14,751	1,464	24,3 25,8	22,4 22,6	0,000	0,010	1,474	553,6	0,049	300,3	0,842
23	+ 1,2	0,7038	0,6877	14,741	1,444	24,1 25,5	20,6 20,9	0,000	0,014	1,458	553,6	0,049	300,1	0,852
25	+ 2,1	0,7042	0,6881	14,755	1,434	24,9 26,4	21,5 21,7	0,000	0,025	1,459	553,6	0,049	300,4	0,854

Mittel = 0,848
±0,004

NH_4CNS. 20 %. III. (+5°.) Tabelle 32.

	T	i	i'	e	t	n	τ	$\partial\tau$	∂t	t'	m	$\frac{w}{m}$	x	c
21	+ 3,1	0,7027	0,6867	14,742	1,377	26,0 27,3	22,8 23,0	0,001	0,080	1,458	553,6	0,049	300,2	0,851
24	+ 2,6	0,7019	0,6859	14,738	1,387	25,3 26,7	21,3 21,6	0,000	0,066	1,453	553,6	0,049	300,6	0,854
26	+ 3,2	0,7035	0,6874	14,754	1,395	26,1 27,5	23,0 23,1	0,001	0,063	1,459	553,6	0,049	300,0	0,852
27	+ 3,2	0,7036	0,6875	14,760	1,411	26,1 27,5	22,7 22,8	0,000	0,046	1,457	553,6	0,049	300,1	0,854
28	+ 4,3	0,7029	0,6868	14,750	1,376	23,1 24,5	23,0 23,2	0,000	0,082	1,458	553,6	0,049	300,0	0,851

Mittel = 0,852
± 0,001

NH_4CNS. 20 %. IV. (+10°.) Tabelle 33.

29	+ 6,4	0,7031	0,6870	14,751	1,516	22,7 24,3	22,4 22,9	0,000	0,042	1,474	553,6	0,049	299,9	[0,841]
30	+ 7,9	0,7028	0,6867	14,752	1,439	24,3 25,7	23,7 23,8	0,001	0,016	1,456	553,6	0,049	300,2	0,853
31	+ 9,2	0,7023	0,6862	14,747	1,388	25,6 27,0	24,4 24,4	0,002	0,056	1,446	553,6	0,049	300,2	0,858
32	+ 8,6	0,7076	0,6915	14,827	1,473	25,0 26,4	20,5 20,6	0,003	0,000	1,476	553,6	0,049	300,3	0,852
33	+ 9,9	0,7069	0,6908	14,814	1 397	26,3 27,7	20,8 20,9	0,003	0,063	1,463	553,6	0,049	300,2	0,858

Mittel = 0,854
± 0,002

NH_4CNS. 30 %. I. (— 10°.) Tabelle 34.

	T	i	i'	e	t	n	τ	$\partial\tau$	∂t	t'	m	$\frac{w}{m}$	$\varkappa$	c
17	— 9,8	0,5757	0,5597	14,691	1,175	16,7 17,8	18,6 18,8	0,002	0,019	1,192	603,6	0,045	300,0	0,775
18	— 8.8	0,5761	0,5601	14,681	1,157	17,7 18,9	19,2 19,4	0,002	0,035	1,190	603,6	0,045	299,9	0,776
19	— 7.8	0,5803	0,5644	14,626	1,144	18,7 19.8	19,8 20,2	0,005	0,053	1,192	603,6	0,045	300,4	0,777
20	— 6.9	0,5835	0,5676	14,598	1,199	18,2 19,4	19,9 20,4	0,003	0,006	1,202	603,6	0,045	299,6	[0,769]
21	— 5,6	0,5810	0,5651	14,608	1,185	17,9 19,0	20,7 20,6	0,001	0,020	1,204	603,6	0,045	300.8	0,772
22	— 9,5	0,5854	0,5696	14,457	1,207	15,1 16,3	17,6 17 6	0,002	0,027	1,178	603,6	0,045	299.8	0,785
23	— 8,2	0,5838	0,5680	14,461	1,196	16,4 17,6	17,7 17,9	0,003	0,001	1,192	603,6	0,045	301,3	0,777
24	— 6,7	0,5777	0,5619	14,498	1,139	17,9 19,0	19,0 19,1	0,002	0,029	1,166	603,6	0,045	300.0	0,785
														Mittel = 0,778
														± 0,003

NH_4CNS. 30 %. II. (± 0°.) Tabelle 35.

1	+ 2.1	0,7119	0,6957	14,899	1,448	18,5 19,9	23,2 23,4	0,004	0,015	1,459	603,6	0,045	300,0	[0,799]
2	+ 3,4	0,7110	0,6948	14,906	1,404	19,8 21,2	20,5 20,8	0.000	0,054	1,458	603,6	0,045	297,6	0,792
3	+ 4,1	0,7112	0,6950	14,908	1,400	20,5 21.9	20,7 20,7	0,001	0,064	1,465	603,6	0,045	300,3	0,796
4	+ 1,6	0,7094	0,6832	14,873	1,452	17,9 19,4	19,9 20,3	0,001	0,008	1,459	603,6	0,045	300,8	[0,797]
5	+ 0,2	0,7087	0,6926	14,848	1,468	16,5 18,0	20,0 20,3	0,001	0,013	1,480	603.6	0,045	300,4	0,782
6	+ 1,5	0,7085	0,6924	14,847	1,432	17,9 19,3	20,4 20,6	0,001	0,033	1,464	603,6	0,045	300,4	0,790
7	+ 2,7	0,7085	0,6924	14,849	1,396	19,1 20,5	20,6 20,8	0,000	0,066	1,462	603,6	0,045	300,3	0,791
														Mittel = 0,790
														± 0,004

NH_4CNS. 30%. III. (+5°.) Tabelle 36.

	T	i	i'	e	t	n	τ	$\partial\tau$	∂t	t'	m	$\frac{w}{m}$	z	c
8	+5,6	0,7084	0,6923	14,838	1,470	21,8 23,3	19,8 20,0	0,001	0,026	1,445	603,6	0,045	300,3	0,800
9	+7,0	0,7080	0,6919	14,839	1,433	23,3 24,8	20,2 20,5	0,001	0,027	1,461	603,6	0,045	300,3	0,791
10	+8,2	0,7079	0,6918	14,843	1,398	24,6 26,0	20,6 20,8	0,004	0,062	1,464	603,6	0,045	300,7	0,790
11	+5,5	0,7084	0,6923	14,851	1,498	21,8 23,3	20,6 20,8	0,001	0,027	1,472	603,6	0,045	300,4	0,786
12	+7,0	0,7074	0,6913	14,847	1,438	23,3 24,7	21,0 21,1	0,001	0,023	1,462	603,6	0,045	300,0	0,789
13	+8,3	0,7070	0,6909	14,846	1,413	24,6 26,0	21,4 21,5	0,002	0,046	1,461	603,6	0,045	300,3	0,790
14	+5,8	0,7046	0,6884	14,874	1,461	22,1 23,6	19,9 19,9	0,002	0,004	1,463	603,6	0,045	299,9	0,787
15	+7,1	0,7034	0,6872	14,879	1,421	23,5 24,9	20,0 20,0	0,002	0,034	1,457	603,6	0,045	300,0	0,789
16	+8,4	0,7028	0,6866	14,885	1,392	24,7 26,1	20,0 20,0	0,003	0,058	1,453	603,6	0,045	300,6	0,793
													Mittel =	0,791
													±	0,003

Tabelle 37.

	30%	20%	10%
−10°	0,778	—	—
− 5°	—	0,843	—
± 0°	0,790	0,848	—
+ 5°	0,791	0,852	0,915
+10°	—	0,854	—
+15°	—	—	0,918

Aus den in Tabelle 37 zusammengestellten Werten geht hervor, daß entsprechend der verwandten Struktur der beiden Salze die Ammoniumrhodanatlösungen sich fast ebenso verhalten wie die Lösungen von Kaliumrhodanat, nur liegen hier die gefundenen Werte etwas höher als bei den Versuchen mit Rhodankalium.

Die Werte der Tabellen sind auf Quecksilberthermometer bezogen. Um sie auf Wasserstoffthermometer umzurechnen, wurden einer Kurve der Korrektionen eines Quecksilberthermometers aus Jenaer Glas 59^{III} auf Wasserstoffskala nach den Tabellen von Kohlrausch[1]) die jedesmaligen Abweichungen für die Werte von t' entnommen. Die so gefundenen Werte von c, die einen kontinuierlicheren Verlauf zeigen (vgl. z. B. KCNS, 20%), sind in den folgendenden Tabellen zusammengestellt.

Es bedeutet:

c_{Hg} = die spezifische Wärme nach dem Quecksilberthermometer;
c_H = „ „ „ „ „ Wasserstoffthermometer;
∂ = Differenz in Prozenten.

$CaCl_2$. Tabelle 38.

	30%			20%			10%		
	c_{Hg}	c_H	∂	c_{Hg}	c_H	∂	c_{Hg}	c_H	∂
−15°	0,625	0,622	−0,5%	0,729	0,726	−0,4%	—	—	—
−10°	—	—	—	0,738	0,735	−0,4%	—	—	—
− 5°	—	—	—	0,741	0,738	−0,4%	0,850	0,847	−0,4%
± 0°	0,638	0,638	±0,0%	—	—	—	—	—	—
+ 5°	—	—	—	0,745	0,746	+0,1%	0,856	0,857	+0,1%
+10°	—	—	—	—	—	—	—	—	—
+15°	0,645	0,646	+0,2%	—	—	—	—	—	—

1) Kohlrausch, Lehrbuch d. prakt. Physik, 11. Aufl., S. 698, Tabelle 10.

KCNS. Tabelle 39.

	30%			20%			10%		
	c_{Hg}	c_H	∂	c_{Hg}	c_H	∂	c_{Hg}	c_H	∂
— 10°	0,719	0,715	— 0,5%	—	—	—	—	—	—
— 5°	0,730	0,726	— 0,4%	0,808	0,805	— 0,4%	—	—	—
± 0°	0,730	0,730	± 0,0%	0,808	0,808	± 0,0%	0,895	0,895	± 0,0%
+ 5°	—	—	—	0,808	0,809	+ 0,1%	—	—	—
+ 10°	—	—	—	—	—	—	—	—	—
+ 15°	—	—	—	—	—	—	0,903	0,904	+ 0,1%

NH_4CNS. Tabelle 40.

— 10°	0,778	0,775	— 0,4%	—	—	—	—	—	—
— 5°	—	—	—	0,843	0,840	— 0,4%	—	—	—
± 0°	0,790	0,790	± 0,0%	0,848	0,848	+ 0,0%	—	—	—
+ 5°	0,791	0,792	+ 0,1%	0,852	0,853	+ 0,1%	0,915	0,916	+ 0,1%
+ 10°	—	—	—	0,854	0,856	+ 0,2%	—	—	—
+ 15°	—	—	—	—	—	—	0,918	0,920	+ 0,2%

7. Theoretische Betrachtungen.

Im allgemeinen läßt sich die spezifische Wärme eines Gemisches aus den einzelnen Bestandteilen und den gewählten Mischungsverhältnissen durch eine einfache Gleichung berechnen. Dieses von Joule[1]) aufgestellte und vielfach, besonders durch umfangreiche Rechnungen von Kopp[2]), bestätigte Mischungsgesetz lautet:

$$c \cdot m = c_1 \cdot m_1 \cdot n_1 + c_2 \cdot m_2 \cdot n_2 + c_3 \cdot m_3 \cdot n_3 + \ldots$$

Es bedeutet darin:

c = spezifische Wärme des Gemisches,
m = Molekulargewicht „ „
$c_1, c_2 \ldots$ = spezifische Wärme der Bestandteile,
$m_1, m_2 \ldots$ = Molekulargewichte „ „
$n_1, n_2 \ldots$ = Anzahl der Moleküle „ „

Da m = der Summe der Größen $m_1 \cdot n_1$, $m_2 \cdot n_2$, ... ist, so wird, diesen Wert eingesetzt

$$c = \frac{c_1 \cdot m_1 \cdot n_1 + c_2 \cdot m_2 \cdot n_2 + \ldots}{m_1 \cdot n_1 + m_2 \cdot n_2 + \ldots}$$

In dieser Form soll sie später angewendet werden.

1) Joule, Phil. Mag. (3) 25, S. 334, 1844.
2) Kopp, Liebigs Ann., Supplementband 3. 1. S. 289, 1864/65.

Es hat sich dieses Gesetz experimentell als richtig nachweisen lassen für wäßrige Lösungen, welche keine Elektrolyte sind[1]), und die Legierungen von Metallen. So verhält sich z. B. Zuckerlösung.[2]) Einige Lösungen, vor allem alkoholische[3]), zeigen eine größere spezifische Wärme, als ihnen nach den Bestandteilen zukäme. Eine besondere Stellung hinsichtlich ihrer spezifischen Wärmen nehmen nun aber die elektrolytischen wäßrigen Salzlösungen ein. Ausnahmslos hat sich bei ihnen durch zahlreiche Untersuchungen, so besonders von Schüller[4]), J. Thomsen[5]), Marignac[6]), in neuerer Zeit von Teudt[7]), Gumlich und Wiebe[8]), Helmreich[9]), Vaillant[10]), Gröber[11]), Kalikinski[12]), nachweisen lassen, daß bei ihnen die beobachtete spezifische Wärme kleiner ist als die nach der Mischungsregel berechnete, daß sogar öfters die Wärmekapazität der gesamten Lösung kleiner ist, als die des darin enthaltenen Wassers.

Diese lange wenig beachtete Tatsache ist in neuerer Zeit von zwei entgegengesetzten Gesichtspunkten aus Gegenstand theoretischer Betrachtungen geworden. Die einen, wie Wiedemann[13]) und Helmreich[14]), nehmen die spezifische Wärme des Wassers als unverändert in der Lösung an und rechnen mit einer veränderten spezifischen Wärme des Salzes, der „scheinbaren Molekularwärme des gelösten Stoffes“ α, welche als Differenz der beobachteten Molekularwärme und der berechneten Molekularwärme des in der Lösung enthaltenen Wassers erhalten wird. Diese Annahme führt jedoch bei manchen Lösungen zu einem negativen α, was sich mit dem Begriff der Molekular- bezw. spezifischen Wärme nicht in Einklang bringen läßt.

1) W. F. Magie, Über die spez. Wärme von Lösungen, die keine Elektrolyte sind. Phys. Zs. 1, S. 233, 1900 und 3, S. 21, 1901.

2) Magie, Phys. Revue 9, S. 65, 1899; 13, S. 91, 1901; 16, S. 381, 1903; 17, S. 105, 1903.

3) Helmreich, Dissertation Erlangen 1903, S. 37.

4) Schüller, Poggend. Ann. 136, S. 70ff. u. 235ff., 1869 und Suppl.-Bd. 5, S. 116, 1871.

5) J. Thomsen, Thermochemische Untersuchungen, Band 1.

6) Marignac, Archiv des scienc. phys. et nat., Genève 1870, 75, S. 217 und Ann. chim. phys. 8, S. 410, 1876 und Serie IV, 22, S. 385.

7) Teudt, Dissertation Erlangen 1899/1900.

8) Gumlich und Wiebe, Zs. f. d. ges. Kälteindustrie 13, S. 185f., 1906.

9) Helmreich, Dissertation Erlangen 1903.

10) Vaillant, C. R. 141, S. 658ff., 1905.

11) Gröber, Dissertation München 1908.

12) G. Kalikinski, Journal d. russ. phys.-chem. Gesellsch., Chem. Teil. 35, S. 1215ff, 1903 und Chem. Zentralbl. 1, S. 1121, 1904.

13) Wiedemann, Wied. Ann. 18, S. 608, 1883.

14) Helmreich, a. a. O., S. 44.

Auf eine Arbeit von Tammann[1]), in welcher die Abnahme der spezifischen Wärme durch die Erhöhung des Binnendruckes erklärt wird, sei hier nur kurz verwiesen.

Eine wesentlich verschiedene Erklärung für das anomale Verhalten der verdünnten Salzlösungen wird auf physikalisch-chemischer Grundlage von Puschl[2]) gegeben.

Puschl geht von der Annahme aus, daß in wäßrigen Lösungen Wasser und Salz je nach der Konzentration verschiedene lose Verbindungen in Form von Hydraten eingehen und daß durch diese Hydratbildung ein mehr oder weniger großer Teil des Wassers in eine dem Eis analoge, von diesem nur durch den flüssigen Aggregatzustand unterschiedene Form umgewandelt wird. Da nach Untersuchungen von Regnault[3]) und Person[4]) die spezifische Wärme des Eises nur gleich der Hälfte von der des Wassers ist, so würde die Hydratbildung die geringe spezifische Wärme erklären.

Puschl sucht nun die Anzahl der Moleküle des Wassers, welche zur Hydratbildung gebraucht werden, zu bestimmen. Der eingeschlagene Weg sei hier kurz wiederholt:

Bedeutet c die spezifische Wärme einer Verbindung oder eines Gemisches (Lösung), Σ die Summe der Äquivalentgewichte ihrer Bestandteile und w die Summe der Äquivalentwärmen der Bestandteile, so gilt $w = c \cdot \Sigma$.

Für Wasser ist nun $c = 1$ und $\Sigma = 18$, also wird die Wärmesumme w ebenfalls $= 18$. Man muß also annehmen, daß in H_2O den Elementen H und O gleichmäßig die Atomwärme 6 zukommt. Für Eis wird $c = 0{,}5$, $\Sigma = 18$, also $w = 9$[5]). Es scheinen also im Eise H und O auch nur noch die halbe Molekularwärme $= 3$ zu besitzen.

Tatsächlich zeigt sich, daß in einer Reihe von flüssigen Verbindungen die Elemente O und H nur die halbe normale Atomwärme besitzen können[6]), so z. B. bei der Oxalsäure ($C_2H_2O_4 + 2\,H_2O$), dem Methylalkohol (CH_3OH), der Buttersäure (C_3H_7COOH), dem Aceton (C_3H_6O), dem flüssigen Ammoniak (NH_3) und der Schwefelsäure (H_2SO_4). Berechnet man bei diesen Flüssigkeiten die spezifische Wärme aus den Bestandteilen unter Berücksichtigung obiger Annahme, so ergibt sich eine gute Übereinstimmung zwischen beobachtetem und berechnetem Wert.

---

1) Tammann, Zs. f. phys. Chemie 18, S. 625ff., 1895 und „Über d. Bezieh. zwischen d. inn. Kräften u. Eigensch. d. Lösgn.“, Hamburg 1907, S. 114ff.

2) K. Puschl, Sitzungsber. d. Akad. d. Wiss. Wien 109 (2a), S. 981/991, 1900.

3) C. R. 28, S. 325, 1849.

4) C. R. 23, S. 162, 1846.

5) Nach Nernst 8,6 (Nernst, Theor. Chemie, 6. Aufl., S. 175).

6) Nach Puschl; vgl. hierzu auch Nernst, a. a. O.

Es möge nun in einer Lösung bekannter Konzentration, etwa von Kaliumhydroxyd, die Substanzmenge KOH mit n Molekülen Wasser das Hydrat $KOH + n H_2O$ bilden. Nimmt man nun die Molekularwärme des Kaliumhydroxyds mit Puschl als bekannt $= 18$ an, so läßt sich leicht die Äquivalentwärmensumme w' finden, welche die gesamte Lösung haben müßte, wenn alles Wasser normal wäre.

Aus dem Versuch bestimmt man nun die wirkliche Wärmesumme w durch Multiplikation der beobachteten spezifischen Wärme der Lösung mit ihrem Molekulargewicht. Die Differenz $w' - w$ gibt dann also den Wärmeverlust, den die Lösung durch die Hydratbildung erlitten hat durch Bildung von $KOH + n H_2O$. Dieser Wärmeverlust muß nun, da bei der Hydratbildung n Moleküle H_2O die spezifische Wärme 0,5, also die Molekularwärme $\frac{18}{2}$ angenommen haben, $= n \cdot \frac{18}{2}$ sein, d. h. $w' - w$ muß ein ganzes Multiplum von 9 sein. Man kann also aus $w' - w$ direkt durch Division mit 9 das wahrscheinlich in der Lösung enthaltene Hydrat bestimmen.

Puschl berechnet so bei einer größeren Zahl von Lösungen das gebildete Hydrat. Wegen der folgenden Betrachtungen sei hier ein Beispiel zahlenmäßig angeführt.

$$KOH + 30 H_2O.$$

Spezifische Wärme $c = 0{,}876$ (Thomsen)

$$\Sigma = 596$$

$$w = 0{,}876 \cdot 596 = 522{,}1.$$

Da K_2O und H_2O die Molekularwärme 18 haben, sei sie analog für das noch nicht bestimmte KOH auch $= 18$ angenommen.

Dann wird

$$w' = 18 + 30 \cdot 18 = 558$$

$$w' - w = 35{,}9 = \text{ca. } 36 = 4 \cdot 9,$$

d. h. in der Lösung $KOH + 30 H_2O$ ist das Hydrat $KOH + 4 H_2O$ enthalten.

Hieraus berechnet aber Puschl die spezifische Wärme der Lösung in folgender Weise:

Den durch die Hydratbildung erlittenen Wärmeverlust, d. h. das Produkt aus der Anzahl Moleküle des Hydratwassers und seiner Molekularwärme $= 0{,}5 \cdot 18$, zieht er von dem für vollständig normal sich verhaltende Lösung berechneten Werte für die Äquivalentwärmensumme w' ab und scheint so die wirkliche Äquivalentwärmesumme der Lösung w

durch Division mit dem Molekulargewicht Σ, also nach der S. 55 genannten Formel die spezifische Wärme der Lösung selbst zu erhalten. So würde in dem oben angeführten Beispiel $KOH + 30\,H_2O$ für das Hydrat $KOH + 4\,H_2O$ der Wärmeverlust durch $4 \cdot 0{,}5 \cdot 18 = 36$ gegeben sein, also würde

$$w' - 36 = 558 - 36 = 522 \text{ und}$$

$$c = \frac{522}{596} = 0{,}876$$

sein, mit dem beobachteten Werte zusammenfallend.

Tatsächlich ist es jedoch meines Erachtens nicht angängig, auf diese Weise die Hydratwassertheorie auf ihre Brauchbarkeit zu prüfen, da die hier angeführte Rechnung ja stets dasselbe experimentell gefundene Resultat geben muß, gleichgültig, ob c experimentell oder das Hydrat $n\,H_2O$ rechnerisch richtig bestimmt war oder nicht. Dann erst wird n gefunden durch die Gleichung

(1) $$w' - w = 9\,n,$$

und dann wird bei der Nachprüfung w gewonnen durch Subtraktion von $9\,n$ von w'. Es muß dabei stets das gleiche w wie anfangs erscheinen und damit auch das gleiche $c = \frac{w}{\Sigma}$, nur deshalb meist von dem beobachteten c etwas abweichend, weil ja nicht der nach Gleichung (1) gefundene Wert für $9\,n$ von w' abgezogen wird, sondern das am nächsten liegende ganze Multiplum von 9. So erklärt es sich, daß Puschl bei der Nachprüfung, die er an einer Reihe von Lösungen vornimmt, stets entweder vollständige oder doch sehr stark angenäherte Übereinstimmung zwischen beobachteten und berechneten Werten erzielt.

Dagegen ist es meines Erachtens auf andere Weise bei einem großen Teile der Lösungen möglich, Beobachtungsergebnis und Theorie zu vergleichen. Kennt man nämlich die spezifische Wärme des wasserfreien in der Lösung enthaltenen Salzes, so kann man nach der Mischungsregel aus Salz, normalem Wasser und Hydratwasser die spezifische Wärme der Mischung, d. h. der Lösung berechnen.

Im folgenden sei dieser Gedanke an einer größeren Anzahl von Lösungen durchgeführt. Ich habe, soweit neben der spezifischen Wärme der Lösung auch die des darin gelösten Salzes bekannt ist, zunächst die von Puschl bereits berechneten Lösungen nachgeprüft und dann die gleiche Rechnung für alle weiteren Lösungen von Salzen der Mineralsäuren durchgeführt, für welche beide spezifische Wärmen in der Literatur erhältlich waren. Eine Übersicht über die Ergebnisse ist in der Tabelle 38 enthalten.

Die zur Berechnung dienende Gleichung war die bereits oben (S. 53) angeführte Formel von Joule:

$$c = \frac{c_1 \cdot m_1 \cdot n_1 + c_2 \cdot m_2 \cdot n_2 + c_3 \cdot m_3 \cdot n_3}{m_1 \cdot n_1 + m_2 \cdot n_2 + m_3 \cdot n_3},$$

wobei c = spezifische Wärme der Lösung,
c_1, c_2, c_3 = spezifische Wärmen der Bestandteile,
n_1, n_2, n_3 = Anzahl der Moleküle der Bestandteile,
m_1, m_2, m_3 = Molekulargewichte der Bestandteile ist,
und der Index 1 sich auf normales Wasser, 2 auf Hydratwasser und 3 auf wasserfreies Salz bezieht.

1. Die Jodkaliumlösung $KJ + 25\,H_2O$ bildet nach Puschl das Hydrat $KJ + 3\,H_2O$. Die spezifische Wärme des wasserfreien Salzes ist nach Regnault[1]) = 0,082. Also wird:

$c_1 = 1$	$c_2 = 0{,}5$	$c_3 = 0{,}082$
$n_1 = 22$	$n_2 = 3$	$n_3 = 1$
$m_1 = 18$	$m_2 = 18$	$m_3 = 166{,}12$

also wird

$$c = \frac{18 \cdot 22 + 0{,}5 \cdot 3 \cdot 18 + 0{,}082 \cdot 166{,}12}{18 \cdot 22 + 3 \cdot 18 + 166{,}12} = \frac{436{,}62}{616{,}12} = 0{,}709.$$

Beobachtet wurde von Marignac[2]) $c = 0{,}715$, die Übereinstimmung ist also ziemlich nahe, da die Abweichung nur 0,8 % beträgt.

2. Bei der stärker verdünnten Lösung $KJ + 200\,H_2O$ zeigt sich, daß die Differenz $w' - w$ zuweilen nicht als ganzes Multiplum von 9 erscheint, sondern nur von 4,5, eine Tatsache, die ich in der Schlußbetrachtung (S. 67) zu erklären versucht habe. Es ergab sich nämlich im vorliegenden Falle

$$\begin{aligned} w' &= 3618 \\ w &= 3577{,}7 \\ \hline w' - w &= 40{,}3 = \text{ca. } 40{,}5 = 9 \cdot 4{,}5. \end{aligned}$$

Es würde also sich das Hydrat $KJ + 4{,}5\,H_2O$[3]) ergeben. Die spezifische Wärme berechnet sich dann folgendermaßen:

$c_1 = 1$	$c_2 = 0{,}5$	$c_3 = 0{,}082$
$n_1 = 195{,}5$	$n_2 = 4{,}5$	$n_3 = 1$
$m_1 = 18$	$m_2 = 18$	$m_3 = 166{,}12$

$$c = \frac{3573{,}12}{3766{,}12} = 0{,}949.$$

1) Ann. d. chim. (3) 1, S. 129, 1841.
2) Arch. d. sc. phys. 39, S. 217, 1870 und Lieb. Ann. Suppl. VIII, S. 335, 1872.
3) Betr. der gebrochenen Molekülzahl s. S. 67.

Beobachtet wurde von Thomsen[1]) $c = 0{,}950$, also beträgt die Abweichung nur $0{,}1\,\%$.

3. Jodnatriumlösung ($NaJ + 25\,H_2O$). Das gebildete Hydrat ist nach Puschl $NaJ + 2\,H_2O$. Also wird, da nach Schüller[2]) $c_3 = 0{,}088$ ist,

$c_1 = 1$	$c_2 = 0{,}5$	$c_3 = 0{,}088$
$n_1 = 23$	$n_2 = 2$	$n_3 = 1$
$m_1 = 18$	$m_2 = 18$	$m_3 = 150{,}02.$

Hieraus berechnet sich die spezifische Wärme der Lösung

$$c = \frac{414 + 18 + 13.2}{414 + 36 + 150{,}02} = \frac{445{,}2}{600{,}0} = 0{,}742.$$

Beobachtet wurde von Marignac $c = 0{,}749$, also beträgt die Abweichung $0{,}9\,\%$.

4. Salpetersaures Natrium. Die Konzentration betrug $NaNO_3 + 25\,H_2O$, die spezifische Wärme des wasserfreien Salzes nach Regnault $= 0{,}278$. Also wird, da das gebildete Hydrat nach Puschl $NaNO_3 + 1\,H_2O$ ist:

$c_1 = 1$	$c_2 = 0{,}5$	$c_3 = 0{,}278$
$n_1 = 24$	$n_2 = 1$	$n_3 = 1$
$m_1 = 18$	$m_2 = 18$	$m_3 = 85{,}09.$

Die spezifische Wärme wird dann

$$c = \frac{432 + 9 + 23{,}66}{432 + 18 + 85{,}09} = \frac{464{,}7}{535{,}1} = 0{,}868.$$

Beobachtet wurde von Marignac $c = 0{,}870$, also beträgt die Abweichung $0{,}2\,\%$.

5. Schwefelsaures Magnesium. Die Konzentration betrug $MgSO_4 + 20\,H_2O$. Zunächst mußte das gebildete Hydrat bestimmt werden. Die spezifische Wärme der Lösung ist nach Pagliani[3]) $c = 0{,}755$, das Molekulargewicht $\Sigma = 360 + 120{,}4 = 480{,}4$, also wird $w = 362{,}7$.

Analog den Ergebnissen bei andern Verbindungen nahm ich die Molekularwärme des Magnesiums, wie es auch Puschl bei anderer Gelegenheit tut, normal $= 6$ an, die des Schwefels ebenfalls $= 6$, die des Sauerstoffes dagegen $= 3$[4]), da sich bei Betrachtung von spezifischer Wärme und Molekulargewicht einiger Sulfate ergibt, daß in ihnen dem Sauerstoff, entsprechend den früher (S. 55) angeführten Beispielen, nur die Hälfte der normalen Molekularwärme zukommen kann. Die Mole-

1) Pogg. Ann. 142, S. 337, 1871.

2) Pogg. Ann. 136, S. 70 und 235, 1869.

3) Atti di Torino 16, S. 595, 1880/81.

4) Nach Nernst für $S = 5{,}4$, für $O = 4$, was auf $w' - w = 25$, also auch $=$ ca. 27 führen würde.

kularwärmesumme des Magnesiumsulfates wurde also gefunden als $6+6+4\cdot 3=24$, die der gesamten Lösung wurde also

$$w' = 24 + 360 = 384$$
$$w' - w = 21{,}3 = \text{ca. } 22{,}5 = 2{,}5 \cdot 9,$$

d. h. die Lösung enthält das Hydrat $MgSO_4 + 2{,}5\,H_2O$.

Die spezifische Wärme des Magnesiumsulfates selbst ist nach Pape[1]) = 0,225, also wird:

$c_1 = 1$	$c_2 = 0{,}5$	$c_3 = 0{,}225$
$n_1 = 17{,}5$	$n_2 = 2{,}5$	$n_3 = 1$
$m_1 = 18$	$m_2 = 18$	$m_3 = 120{,}4.$

Die spezifische Wärme der Lösung wird dann

$$c = \frac{315 + 22{,}5 + 27{,}1}{315 + 45 + 120{,}4} = \frac{364{,}6}{480{,}4} = 0{,}759.$$

Beobachtet wurde 0,755, also beträgt die Abweichung 0,5%.

6. Schwefelsaures Magnesium. Die Konzentration betrug $MgSO_4 + 50\,H_2O$. Die spezifische Wärme der Lösung beträgt nach Marignac

$$c = 0{,}867,$$

das Molekulargewicht $\Sigma = 1020{,}4,$

demnach $w = 884{,}7.$

Die Äquivalentwärmesumme wird andrerseits $w' = 24 + 50 \cdot 18 = 924$

also $w' - w = 39{,}3 = \text{ca. } 40{,}5 = 4{,}5 \cdot 9,$

d. h. die Lösung enthält das Hydrat $MgSO_4 + 4.5\,H_2O$.

Hieraus berechnet sich die spezifische Wärme der Lösung:

$c_1 = 1$	$c_2 = 0{,}5$	$c_3 = 0{,}225$
$n_1 = 45{,}5$	$n_2 = 4{,}5$	$n_3 = 1$
$m_1 = 18$	$m_2 = 18$	$m_3 = 120{,}4$

$$c = \frac{819 + 40{,}5 + 27{,}1}{819 + 81 + 120{,}4} = \frac{886{,}6}{1020{,}4} = 0{,}869.$$

Beobachtet wurde 0,867, also beträgt die Abweichung 0,2%.

7. Schwefelsaures Magnesium. Die Konzentration betrug $MgSO_4 + 200\,H_2O$, das gebildete Hydrat ist nach Puschl $MgSO_4 + 9{,}5\,H_2O$, also wird:

$c_1 = 1$	$c_2 = 0{,}5$	$c_3 = 0{,}225$
$n_1 = 190{,}5$	$n_2 = 9{,}5$	$n_3 = 1$
$m_1 = 18$	$m_2 = 18$	$m_3 = 120{,}4$

$$c = \frac{3429 + 85{,}5 + 27{,}1}{3429 + 171 + 120{,}42} = \frac{3531{,}6}{3720{,}4} = 0{,}949.$$

Beobachtet wurde von Thomsen $c = 0{,}952$, also beträgt die Abweichung 0,2%.

1) Pogg. Ann. 120, S. 337, 1863.

8. Schwefelsaures Kupfer. Die Konzentration betrug $CuSO_4 + 50\,H_2O$. Die spezifische Wärme der Lösung beträgt nach Pagliani

$$c = 0{,}848,$$

das Molekulargewicht $\Sigma = 1059{,}7,$

demnach $w = 898{,}6.$

Andrerseits wird $w' = 930$

also $w' - w = 31{,}4 = \text{ca. } 31{,}5 = 3{,}5 \cdot 9,$

d. h. die Lösung enthält das Hydrat $CuSO_4 + 3{,}5\,H_2O$.

Hieraus berechnet sich die spezifische Wärme der Lösung, indem man nach Pape $c_3 = 0{,}184$ setzt:

$c_1 = 1$	$c_2 = 0{,}5$	$c_3 = 0{,}184$
$n_1 = 46{,}5$	$n_2 = 3{,}5$	$n_3 = 1$
$m_1 = 18$	$m_2 = 18$	$m_3 = 159{,}7$

$$c = \frac{837 + 31{,}5 + 29{,}4}{837 + 63 + 159{,}7} = \frac{897{,}9}{1059{,}7} = 0{,}847.$$

Beobachtet wurde von Pagliani $c = 0{,}848$, also beträgt die Abweichung 0,1 %.

9. Schwefelsaures Kupfer. Die Konzentration betrug $CuSO_4 + 200\,H_2O$, die spezifische Wärme der Lösung haben Marignac und Pagliani bestimmt als $c = 0{,}951,$

das Molekulargewicht ist $\Sigma = 3759{,}7,$

demnach $w = 3575{,}2.$

Andrerseits ist $w' = 3630$

also $w' - w = 54{,}8 = \text{ca. } 54{,}0 = 6 \cdot 9,$

d. h. die Lösung enthält das Hydrat $CuSO_4 + 6\,H_2O$.

Dann wird die spezifische Wärme der Lösung gefunden:

$c_1 = 1$	$c_2 = 0{,}5$	$c_3 = 0{,}184$
$n_1 = 194$	$n_2 = 6$	$n_3 = 1$
$m_1 = 18$	$m_2 = 18$	$m_3 = 159{,}7$

$$c = \frac{3429 + 54 + 29{,}4}{3429 + 108 + 159{,}7} = \frac{3512{,}4}{3696{,}7} = 0{,}950.$$

Beobachtet wurde von Marignac und Pagliani $c = 0{,}951$, d. h. die Abweichung beträgt 0,1 %.

10. Schwefelsaures Kupfer. Die Konzentration betrug $CuSO_4 + 400\,H_2O$. Die spezifische Wärme der Lösung ist nach Pagliani

$$c = 0{,}975,$$

das Molekulargewicht ist $\Sigma = 7359{,}7,$

demnach $w = 7175{,}7.$

Andrerseits wird $w' = 7230$

also $w' - w = 54{,}3 = \text{ca. } 54 = 6 \cdot 9,$

d. h. die Lösung enthält das Hydrat $CuSO_4 + 6\,H_2O$.

Die spezifische Wärme der Lösung wird dann:

$c_1 = 1$	$c_2 = 0{,}5$	$c_3 = 0{,}184$
$n_1 = 394$	$n_2 = 6$	$n_3 = 1$
$m_1 = 18$	$m_2 = 18$	$m_3 = 159{,}7$

$$c = \frac{7092 + 54 + 29{,}4}{7092 + 108 + 159{,}7} = \frac{7175{,}4}{7359{,}7} = 0{,}975.$$

Beobachtet wurde von Pagliani $c = 0{,}975$, mit dem berechneten Werte zusammenfallend.

11. Schwefelsaures Mangan. Die Konzentration betrug $MnSO_4 + 50\,H_2O$, die spezifische Wärme der Lösung nach Marignac

$$c = 0{,}844,$$

das Molekulargewicht $\Sigma = 1051{,}1$

demnach $w = 887{,}1.$

Andrerseits ist $w' = 930,$

also $w' - w = 42{,}9 = \text{ca. } 45 = 5 \cdot 9,$

d. h. die Lösung enthält das Hydrat $MnSO_4 + 5\,H_2O$.

Dann wird, wenn man die spezifische Wärme des wasserfreien Mangansulfats nach Pape $= 0{,}182$ setzt, die spezifische Wärme der Lösung selbst:

$c_1 = 1$	$c_2 = 0{,}5$	$c_3 = 0{,}182$
$n_1 = 45$	$n_2 = 5$	$n_3 = 1$
$m_1 = 18$	$m_2 = 18$	$m_3 = 151{,}1$

$$c = \frac{810 + 45 + 27{,}5}{810 + 90 + 151{,}1} = \frac{882{,}5}{1051{,}1} = 0{.}840.$$

Beobachtet wurde von Marignac $c = 0{,}844$, d. h. die Abweichung beträgt 0,5 %.

12. Schwefelsaures Mangan. Die Konzentration betrug $MnSO_4 + 200\,H_2O$, die spezifische Wärme der Lösung ist nach Marignac

$$c = 0{,}953,$$

das Molekulargewicht $\Sigma = 3751{,}1,$

demnach $w = 3574{,}8.$

Andrerseits ist $w' = 3630$

also $w' - w = 55{,}2 = \text{ca. } 54 = 6 \cdot 9,$

d. h. die Lösung enthält das Hydrat $MnSO_4 + 6\,H_2O$.

Die spezifische Wärme der Lösung wird dann:

$c_1 = 1$	$c_2 = 0{,}5$	$c_3 = 0{,}182$
$n_1 = 194$	$n_2 = 6$	$n_3 = 1$
$m_1 = 18$	$m_2 = 18$	$m_3 = 151{,}1$

$$c = \frac{3492 + 54 + 27{,}5}{3492 + 108 + 151{,}1} = \frac{3573{,}5}{3751{,}1} = 0{,}953.$$

Beobachtet wurde von Marignac der gleiche Wert $c = 0{,}953$.

13. Schwefelsaures Nickel. Die Konzentration betrug $NiSO_4 + 50\,H_2O$, die spezifische Wärme der Lösung ist nach Marignac

$$c = 0{,}837.$$

das Molekulargewicht $\Sigma = 1054{,}8,$

demnach $w = 882{,}9.$

Andrerseits ist $w' = 930,$

also $w' - w = 47{,}1 = \text{ca. } 45 = 5 \cdot 9,$

d. h. die Lösung enthält das Hydrat $NiSO_4 + 5\,H_2O$.

Die spezifische Wärme der Lösung wird dann, wenn man nach Pape $c_3 = 0{,}216$ setzt:

$c_1 = 1$	$c_2 = 0{,}5$	$c_3 = 0{,}216$
$n_1 = 45$	$n_2 = 5$	$n_3 = 1$
$m_1 = 18$	$m_2 = 18$	$m_3 = 154{,}8$

$$c = \frac{810 + 45 + 33{,}4}{810 + 90 + 154{,}8} = \frac{888{,}4}{1054{,}8} = 0{,}842.$$

Beobachtet wurde von Marignac $c = 0{,}837$, d. h. die Abweichung beträgt 0,4 %.

14. Schwefelsaures Nickel. Die Konzentration betrug $NiSO_4 + 200\,H_2O$, die spezifische Wärme der Lösung ist nach Marignac

$$c = 0{,}951,$$

das Molekulargewicht $\Sigma = 3754{,}8,$

also $w = 3570{,}8.$

Andrerseits ist $w' = 3630,$

demnach $w' - w = 59{,}2 = \text{ca. } 58{,}5 = 6{,}5 \cdot 9,$

d. h. die Lösung enthält das Hydrat $NiSO_4 + 6{,}5\,H_2O$.

Die spezifische Wärme der Lösung wird dann:

$c_1 = 1$	$c_2 = 0{,}5$	$c_3 = 0{,}216$
$n_1 = 193{,}5$	$n_2 = 6{,}5$	$n_3 = 1$
$m_1 = 18$	$m_2 = 18$	$m_3 = 154{,}8$

$$c = \frac{3483 + 58{,}5 + 33{,}4}{3483 + 117 + 154{,}8} = \frac{3574{,}9}{3754{,}8} = 0{,}952.$$

Beobachtet wurde von Marignac $c = 0{,}951$, d. h. die Abweichung beträgt 0,1 %.

15. Chlorcalcium. Die Konzentration betrug $CaCl_2 + 14{,}4\,H_2O$, die spezifische Wärme der Lösung bei 0° bestimmte ich als

$$c = 0{,}635.$$

das Molekulargewicht ist $\Sigma = 370{,}2,$

also wird $w = 235{,}1.$

Andrerseits ist $w' = 277{,}2$[1]),

also $w' - w = 42{,}1 = \text{ca } 45 = 5 \cdot 9,$

d. h. die Lösung enthält das Hydrat $CaCl_2 + 5\,H_2O$.

1) Unter der gleichen Bedingung wie bei w' in 16.

Die spezifische Wärme der Lösung wird dann, wenn man c_3 nach Regnault = 0,164 setzt:

$$\begin{array}{lll} c_1 = 1 & c_2 = 0{,}5 & c_3 = 0{,}164 \\ n_1 = 9{,}4 & n_2 = 5 & n_3 = 1 \\ m_1 = 18 & m_2 = 18 & m_3 = 111 \end{array}$$

$$c = \frac{169{,}2 + 45 + 18{,}2}{169{,}2 + 90 + 111} = \frac{232{,}4}{370{,}2} = 0{,}628.$$

Ich beobachtete $c = 0{,}638$, d. h. die Abweichung beträgt 1,5 %.

16. Chlorcalcium. Die Konzentration betrug $CaCl_2 + 24{,}7\,H_2O$, die spezifische Wärme der Lösung bestimmte ich als

$$c = 0{,}739,$$

das Molekulargewicht ist $\Sigma = 555{,}6,$

demnach ist $w = 410{,}6.$

Andrerseits ist, wenn man die Molekularwärmen der drei das Molekül $CaCl_2$ zusammensetzenden Atome normal = 6 annimmt,

$$w' = 18 + 24{,}7 \cdot 18 = 462{,}6,$$

also $w' - w = 52{,}0 = \text{ca. } 54{,}0 = 6 \cdot 9,$

d. h. die Lösung enthält das Hydrat $CaCl_2 + 6\,H_2O$.

Die spezifische Wärme der Lösung wird dann:

$$\begin{array}{lll} c_1 = 1 & c_2 = 0{,}5 & c_3 = 0{,}164 \\ n_1 = 18{,}7 & n_2 = 6 & n_3 = 1 \\ m_1 = 18 & m_2 = 18 & m_3 = 111 \end{array}$$

$$c = \frac{336{,}6 + 54 + 18{,}2}{336{,}6 + 108 + 111} = \frac{408{,}8}{555{,}6} = 0{,}736.$$

Ich beobachtete $c = 0{,}742$, d. h. die Abweichung beträgt 0,8 %.

17. Chlorcalcium. Die Konzentration betrug $CaCl_2 + 55{,}5\,H_2O$, die spezifische Wärme der Lösung bestimmte ich als

$$c = 0{,}855,$$

das Molekulargewicht ist $\Sigma = 1110,$

demnach ist $w = 946{,}8.$

Andrerseits ist $w' = 1017,$

also wird $w' - w = 70{,}2 = \text{ca. } 72{,}0 = 8 \cdot 9,$

d. h. die Lösung enthält das Hydrat $CaCl_2 + 8\,H_2O$.

Die spezifische Wärme der Lösung wird dann:

$$\begin{array}{lll} c_1 = 1 & c_2 = 0{,}5 & c_3 = 0{,}164 \\ n_1 = 47{,}5 & n_2 = 8 & n_3 = 1 \\ m_1 = 18 & m_2 = 18 & m_3 = 111 \end{array}$$

$$c = \frac{855{,}0 + 72 + 18{,}2}{855{,}0 + 144 + 111} = \frac{945{,}2}{1110} = 0{,}852.$$

Ich beobachtete $c = 0{,}855$, also beträgt die Abweichung 0,3 %.

Außer den Salzen der Mineralsäuren scheinen diese auch selbst in wäßrigen Lösungen Hydrate zu bilden, wie es auch Puschl an

einem Beispiel zeigt. Es seien deshalb hier noch drei Lösungen von Schwefelsäure berechnet.

18. Schwefelsäure. Die Konzentration betrug $H_2SO_4 + 5{,}44\ H_2O$. Die spezifische Wärme ist nach Cattaneo[1]) $c = 0{,}593$,

das Molekulargewicht $\Sigma = 196{,}0$,

demnach $w = 116{,}2$.

Andrerseits wird, wenn man die Molekularwärme für Schwefelsäure nach Puschl = 33 setzt, $w' = 130{,}9$,

also $w' - w = 14{,}7 = \text{ca. } 13{,}5 = 1{,}5 \cdot 9$,

d. h. es ist das Hydrat $H_2SO_4 + 1{,}5\ H_2O$ vorhanden.

Die spezifische Wärme der konzentrierten Schwefelsäure ist nach Marignac[2]) $c = 0{,}334$, also wird die der verdünnten:

$c_1 = 1$	$c_2 = 0{,}5$	$c_3 = 0{,}334$
$n_1 = 3{,}94$	$n_2 = 1{,}5$	$n_3 = 1$
$m_1 = 18$	$m_2 = 18$	$m_3 = 98{,}1$

$$c = \frac{70{,}9 + 13{,}5 + 32{,}8}{70{,}9 + 27 + 98{,}1} = \frac{117{,}2}{196{,}0} = 0{,}589.$$

Beobachtet wurde von Cattaneo $c = 0{,}593$, also beträgt die Abweichung 0,7 %.

19. Schwefelsäure. Die Konzentration betrug $H_2SO_4 + 100\ H_2O$. Die spezifische Wärme bestimmte Cattaneo als

$c = 0{,}959$,

das Molekulargewicht ist $\Sigma = 1898{,}1$,

demnach ist $w = 1820{,}3$.

Andrerseits wird $w' = 1837$,

also wird $w' - w = 16{,}7 = \text{ca. } 18 = 2 \cdot 9$,

d. h. die Lösung enthält das Hydrat $H_2SO_4 + 2\ H_2O$.

Die spezifische Wärme wird dann:

$c_1 = 1$	$c_2 = 0{,}5$	$c_3 = 0{,}334$
$n_1 = 98$	$n_2 = 2$	$n_3 = 1$
$m_1 = 18$	$m_2 = 18$	$m_3 = 98{,}1$

$$c = \frac{1764 + 18 + 32{,}8}{1764 + 36 + 98{,}1} = \frac{1814{,}8}{1898{,}1} = 0{,}956.$$

Beobachtet wurde $c = 0{,}959$, d. h. die Abweichung beträgt 0,3 %.

20. Schwefelsäure. Die Konzentration betrug $H_2SO_4 + 200\ H_2O$, das gebildete Hydrat nach Puschl $H_2SO_4 + 3\ H_2O$. Die spezifische Wärme wird dann:

1) Cim. (3) 26, S. 50, 1889.

2) Arch. d. sc. phys. 55, S. 113, 1876.

$c_1 = 1$	$c_2 = 0{,}5$	$c_3 = 0{,}334$
$n_1 = 197$	$n_2 = 3$	$n_3 = 1$
$m_1 = 18$	$m_2 = 18$	$m_3 = 98{,}1$

$$c = \frac{3546 + 27 + 32{,}77}{3546 + 54 + 98{,}1} = \frac{3605{,}77}{3698{,}1} = 0{,}975,$$

mit dem von Marignac beobachteten Werte zusammenfallend.

Die Ergebnisse sind kurz in Tabelle 41 zusammengestellt.

Tabelle 41.[1])

	Substanz	Konzentration	Auf 1 Mol. Salz kommen Wassermol. normale	Auf 1 Mol. Salz kommen Wassermol. hydr.	Spez. Wärme des Salzes	Spez. Wärme der Lösung ber.	Spez. Wärme der Lösung beob.	Differenz
1	Jodkalium	$KJ + 25H_2O$	22	3	0,082	0,709	0,715	— 0,8%
2	Jodkalium	$KJ + 200H_2O$	195,5	4,5	0,082	0,949	0,950	— 0,1%
3	Jodnatrium	$NaJ + 25H_2O$	23	2	0,088	0,742	0,749	— 0,9%
4	Natriumnitrat	$NaNO_3 + 25H_2O$	24	1	0,278	0,868	0,870	— 0,2%
5	Magnesiumsulfat	$MgSO_4 + 20H_2O$	17,5	2,5	0,225	0,759	0,755	+ 0,5%
6	Magnesiumsulfat	$MgSO_4 + 50H_2O$	45,5	4,5	0,225	0,869	0,867	+ 0,2%
7	Magnesiumsulfat	$MgSO_4 + 200H_2O$	190,5	9,5	0,225	0,961	0,952	+ 0,2%
8	Kupfersulfat	$CuSO_4 + 50H_2O$	46,5	3,5	0,184	0,847	0,848	— 0,1%
9	Kupfersulfat	$CuSO_4 + 200H_2O$	194	6	0,184	0,950	0,951	— 0,1%
10	Kupfersulfat	$CuSO_4 + 400H_2O$	394	6	0,184	0,975	0,975	± 0,0%
11	Mangansulfat	$MnSO_4 + 50H_2O$	45	5	0,182	0,840	0,844	— 0,5%
12	Mangansulfat	$MnSO_4 + 200H_2O$	194	6	0,182	0,953	0,953	± 0,0%
13	Nickelsulfat	$NiSO_4 + 50H_2O$	45	5	0,216	0,842	0,837	+ 0,4%
14	Nickelsulfat	$NiSO_4 + 200H_2O$	193,5	6,5	0,216	0,952	0,951	+ 0,1%
15	Calciumchlorid	$CaCl_2 + 14{,}4H_2O$	9,4	5	0,164	0,628	0,638	— 1,5%
16	Calciumchlorid	$CaCl_2 + 24{,}7H_2O$	18,7	6	0,164	0,736	0,742	— 0,8%
17	Calciumchlorid	$CaCl_2 + 55{,}5H_2O$	47,5	8	0,164	0,852	0,855	— 0,3%
18	Schwefelsäure	$H_2SO_4 + 5{,}44H_2O$	3,94	1,5	0,334	0,589	0,593	— 0,7%
19	Schwefelsäure	$H_2SO_4 + 100H_2O$	98	2	0,334	0,956	0,959	— 0,3%
20	Schwefelsäure	$H_2SO_4 + 200H_2O$	197	3	0,334	0,975	0,975	± 0,0%

Die von mir außerdem noch untersuchten Lösungen von Rhodankalium und Rhodanammonium konnten hier nicht nachgeprüft werden, da die entsprechenden Angaben über die spezifische Wärme und die Kristallwasserverhältnisse noch nicht erhältlich waren. Dagegen geben die beobachteten und berechneten Werte für die von mir untersuchten Chlorcalciumlösungen bei 0° gute Übereinstimmung.

1) Diejenigen Lösungen, bei denen infolge großer Werte von n_1 sichere Schlüsse wohl nicht gezogen werden können, sind durch kleinen Druck bezeichnet.

Es zeigt sich, daß mit wachsender Verdünnung die Neigung zur Hydratbildung zunimmt, jedoch viel langsamer als diese. Sie scheint, wie aus den Werten für Kupfersulfat hervorgeht, sich dabei einem Maximum zu nähern, welches aber bei den einzelnen Lösungen bei verschiedenen Konzentrationen gelegen ist.

Es sei hier noch kurz auf die schon oben bei der Lösung von Jodkalium ($KJ + 200\,H_2O$) erwähnte Erscheinung eingegangen, die sich dann beim Magnesiumsulfat ($MgSO_4 + 200\,H_2O$), Kupfersulfat ($CuSO_4 + 50\,H_2O$), Nickelsulfat ($NiSO_4 + 200\,H_2O$) und bei der Schwefelsäure ($H_2SO_4 + 5{,}44\,H_2O$) wiederholt. In allen diesen Fällen zeigte sich, daß die Differenz $w' - w$ nicht durch 9, wohl aber nahe durch 4,5 teilbar war. Man erhält also Hydrate von der Form $KJ + 4{,}5\,H_2O$. Da aber n naturgemäß nur eine ganze Zahl sein kann, so deutet meines Erachtens diese Erscheinung[1]) auf Polymerisation der Salzmoleküle in der Lösung hin, indem etwa im zuletzt erwähnten Fall $2\,KJ$ mit $9\,H_2O$ zu einem Hydrat zusammentreten.

Obwohl schon die gute Übereinstimmung zwischen beobachteten und berechneten Werten für die Lösungstheorie von Puschl sprechen, seien hier noch zwei Gesichtspunke erwähnt, die, wie ich meine, geeignet sind, diese Theorie zu stützen.

Läßt man eine Lösung immer konzentrierter werden, so geht sie allmählich in den Kristall über. Betrachtet man nun den Kristall als den Grenzfall einer Salzlösung, bei der alles normale Wasser in den Hydratwasserzustand übergegangen ist, so müssen sich die spezifischen Wärmen der Kristalle in gleicher Weise wie die Salzlösungen aus ihren Bestandteilen berechnen lassen. Ich unternahm es daher, die spezifischen Wärmen derjenigen Kristalle, deren Kristallwasserverhältnisse und spezifischen Wärmen im amorphen und kristallinischen Zustande bekannt sind, zu berechnen und die so gefundenen Werte mit den Beobachtungsresultaten zu vergleichen. Eine Übersicht über die Ergebnisse gibt Tabelle 42.

Zur Berechnung diente die gleiche Formel wie oben (S. 58), nur fallen jetzt die Werte für normales Wasser fort, so daß sie die einfache Form annimmt

$$c = \frac{c_1 \cdot n_1 \cdot m_1 + c_2 \cdot n_2 \cdot m_2}{n_1 \cdot m_1 + n_2 \cdot m_2},$$

wobei sich der Index 1 auf das Hydratwasser und 2 auf wasserfreies Salz bezieht.

---

1) In manchen Fällen ist sie allerdings wohl durch geringe Änderung der spez. Wärme zu beseitigen.

1. Bariumchlorid. Die Zusammensetzung ist $BaCl_2 + 2H_2O$. Die spezifische Wärme des amorphen Salzes ist nach Kopp[1] $c_2 = 0{,}090$. Also wird die des Kristalls:

$$\begin{array}{l|l} c_1 = 0{,}5 & c_2 = 0{,}090 \\ n_1 = 2 & n_2 = 1 \\ m_1 = 18 & m_2 = 208{,}3 \end{array}$$

$$c = \frac{18 + 18{,}75}{36 + 208{,}3} = \frac{36{,}75}{242{,}3} = 0{,}152.$$

Beobachtet wurde von Kopp $c = 0{,}171$.

2. Aluminiumchlorid. Die Zusammensetzung ist $Al_2Cl_6 + 12H_2O$. Die spezifische Wärme des amorphen Salzes ist nach Baud[2] $c_2 = 0{,}188$, die des Kristalles wird dann:

$$\begin{array}{l|l} c_1 = 0{,}5 & c_2 = 0{,}188 \\ n_1 = 12 & n_2 = 1 \\ m_1 = 18 & m_2 = 266{,}9 \end{array}$$

$$c = \frac{108 + 50{,}2}{216 + 266{,}9} = \frac{158{,}2}{482{,}9} = 0{,}328.$$

Beobachtet wurde von Baud $c = 0{,}314$.

3. Calciumchlorid. Die Zusammensetzung ist $CaCl_2 + 6H_2O$. Die spezifische Wärme des wasserfreien Salzes ist nach Regnault $c_2 = 0{,}164$, die des Kristalles wird dann:

$$\begin{array}{l|l} c_1 = 0{,}5 & c_2 = 0{,}164 \\ n_1 = 6 & n_2 = 1 \\ m_1 = 18 & m_2 = 111{,}0 \end{array}$$

$$c = \frac{54 + 18{,}2}{108 + 111} = \frac{72{,}2}{219} = 0{,}330.$$

Beobachtet wurde von Person[3] $c = 0{,}345$.

4. Kupfersulfat. Die Zusammensetzung ist $CuSO_4 + 5H_2O$. Die spezifische Wärme des wasserfreien Salzes ist nach Pape $c_2 = 0{,}184$, die des Kristalles wird dann:

$$\begin{array}{l|l} c_1 = 0{,}5 & c_2 = 0{,}184 \\ n_1 = 5 & n_2 = 1 \\ m_1 = 18 & m_2 = 159{,}7 \end{array}$$

$$c = \frac{45 + 29{,}38}{90 + 159{,}7} = \frac{74{,}38}{249{,}7} = 0{,}298.$$

Beobachtet wurde von Kopp $c = 0{,}285$.

1) Lieb. Ann., Suppl., III, 1, S. 289, 1864/65.
2) J. d. phys. (4) 2, S. 569, 1903.
3) C. R. 29, S. 300, 1849; Ann. d. chim. (3) 27, S. 250, 1849.

5. Magnesiumsulfat. Die Zusammensetzung ist $MgSO_4 + 7H_2O$. Die spezifische Wärme des wasserfreien Salzes ist nach Pape $c_2 = 0{,}225$, die des Kristalles wird dann:

$$\begin{array}{l|l} c_1 = 0{,}5 & c_2 = 0{,}225 \\ n_1 = 7 & n_2 = 1 \\ m_1 = 18 & m_2 = 120{,}42 \end{array}$$

$$c = \frac{63 + 27{,}09}{126 + 120{,}42} = \frac{90{,}09}{246{,}42} = 0{,}365.$$

Beobachtet wurde von Kopp $c = 0{,}362$.

6. Mangansulfat. Die Zusammensetzung ist $MnSO_4 + 5H_2O$. Die spezifische Wärme des wasserfreien Salzes ist nach Pape $c_2 = 0{,}182$, die des Kristalles wird dann:

$$\begin{array}{l|l} c_1 = 0{,}5 & c_2 = 0{,}182 \\ n_1 = 5 & n_2 = 1 \\ m_1 = 18 & m_2 = 151{,}06 \end{array}$$

$$c = \frac{45 + 27{,}49}{90 + 151{,}06} = \frac{72{,}49}{241{,}06} = 0{,}301.$$

Beobachtet wurde von Kopp $c = 0{,}323$.

7. Nickelsulfat. Die Zusammensetzung ist $NiSO_4 + 6H_2O$. Die spezifische Wärme des wasserfreien Salzes ist nach Pape $c_2 = 0{,}216$, die des Kristalles wird dann:

$$\begin{array}{l|l} c_1 = 0{,}5 & c_2 = 0{,}216 \\ n_1 = 5 & n_2 = 1 \\ m_1 = 18 & m_2 = 154{,}76 \end{array}$$

$$c = \frac{54 + 33{,}43}{108 + 154{,}76} = \frac{87{,}43}{262{,}76} = 0{,}333.$$

Beobachtet wurde von Kopp $c = 0{,}313$.

8. Natriumthiosulfat. Die Zusammensetzung ist $Na_2S_2O_3 + 5H_2O$. Die spezifische Wärme des wasserfreien Salzes ist nach Pape $c_2 = 0{,}221$, die des Kristalles wird dann:

$$\begin{array}{l|l} c_1 = 0{,}5 & c_2 = 0{,}221 \\ n_1 = 5 & n_2 = 1 \\ m_1 = 18 & m_2 = 158{,}22 \end{array}$$

$$c = \frac{45 + 34{,}97}{90 + 158{,}22} = \frac{79{,}97}{248{,}22} = 0{,}322.$$

Beobachtet wurde durch v. Trentinaglia[1]) $c = 0{,}445$.

9. Zinksulfat. Die Zusammensetzung ist $ZnSO_4 + 7H_2O$. Die spezifische Wärme des wasserfreien Salzes ist nach Pape $= 0{,}174$, die des Kristalles wird dann:

1) Wien. Ber. 72 (2) S. 669, 1876.

$$\begin{array}{l|l} c_1 = 0{,}5 & c_2 = 0{,}174 \\ n_1 = 7 & n_2 = 1 \\ m_1 = 18 & m_2 = 161{,}46 \end{array}$$

$$c = \frac{63 + 28{,}09}{126 + 161{,}46} = \frac{91{,}09}{287{,}46} = 0{,}317.$$

Beobachtet wurde von Kopp $c = 0{,}347$.

10. Aluminiumfluorid. Die Zusammensetzung ist $Al_2F_6 + 7H_2O$. Die spezifische Wärme des wasserfreien Salzes ist nach Baud $c_2 = 0{,}229$, die des Kristalles wird dann:

$$\begin{array}{l|l} c_1 = 0{,}5 & c_2 = 0{,}229 \\ n_1 = 7 & n_2 = 1 \\ m_1 = 18 & m_2 = 168{,}2 \end{array}$$

$$c = \frac{63 + 38{,}52}{126 + 168{,}2} = \frac{101{,}52}{294{,}2} = 0{,}345.$$

Beobachtet wurde von Baud $c = 0{,}342$.

Tabelle 42.

	Substanz	$n\,H_2O$	Spez. Wärme des wasserfreien Salzes	Spez. Wärme des Kristalles ber.	Spez. Wärme des Kristalles beob
1	$BaCl_2$	2	0,090	0,152	0,171
2	Al_2Cl_6	12	0,188	0,328	0,314
3	$CaCl_2$	6	0,164	0,330	0,345
4	$CuSO_4$	5	0,184	0,298	0,285
5	$MgSO_4$	7	0,225	0,365	0,362
6	$MnSO_4$	5	0,182	0,301	0,323
7	$NiSO_4$	6	0,216	0,333	0,313
8	$Na_2S_2O_3$	5	0,221	0,322	0,445
9	$ZnSO_4$	7	0,174	0,317	0,347
10	Al_2F_6	7	0,229	0,345	0,342

Wie aus der Tabelle 42 ersichtlich ist, ergibt sich außer bei dem Natriumthiosulfat, daß Beobachtung und berechneter Wert angenähert gleich sind. Die Übereinstimmung würde eine noch bessere sein, wenn die zusammengehörigen Versuche systematisch unter den gleichen Bedingungen ausgeführt wären. Tatsächlich bedingen jedoch die ungleichartigen Versuchsmethoden auch verschiedene Fehlerquellen für die an sich schon nur schwer mit genügender Schärfe ausführbare Bestimmung, vor allem waren die Versuchstemperaturen meist voneinander verschieden, was in obigen Berechnungen nicht berücksichtigt werden

konnte, obwohl die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärmen ziemlich beträchtlich ist. Aus diesen Gründen kann wohl die erzielte Übereinstimmung als genügend angesehen werden.

Eine zweite indirekte Bestätigung der Theorie von Puschl läßt sich meines Erachtens darin finden, daß mit ihrer Hilfe die relativ große Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärmen wäßriger Salzlösungen leicht ihre Erklärung findet. Hydratwasser und Salz müssen in der Lösung in einer Art Verbindung vorhanden sein, die aber nur sehr locker sein kann, da eine bloße Konzentrationsänderung ein neues Hydrat bedingt. Lockere Verbindungen zeigen nun aber meist die Tendenz, bei höheren Temperaturen zu zerfallen oder in einfachere Formen überzugehen. Nimmt man nun an, daß auch die Hydrate in Lösungen die Neigung haben, bei höherer Temperatur zu zerfallen, so würde das in der Weise möglich sein, daß nach und nach das Hydratwasser sich abspaltet und somit von Wasser mit der spezifischen Wärme = 0,5 in normales Wasser mit der spezifischen Wärme = 1 übergeht. Es wird hierdurch die Menge des normalen Wassers in der Lösung vergrößert, und so ein Ansteigen der spezifischen Wärme mit der Temperatur bedingt. Da aber die spezifische Wärme des Wassers an sich mit der Temperatur (oberhalb $35^0 - 40^0$) zunimmt, so muß der Anstieg mit der Temperatur bei Lösungen größer sein als der, den die spezifische Wärme des Wassers in der Lösung an sich haben würde, eine Folgerung, die wohl ausnahmslos auch durch den Versuch bestätigt ist. Dieser Zerfall der Hydrate mit der Temperatur läßt sich auch leicht zahlenmäßig feststellen, es ist z. B. bei einer Calciumchloridlösung ($CaCl_2 + 24{,}7\,H_2O$) die Differenz $w' - w$ (vgl. S. 56) bei $-15^0 = 59{,}2$, bei $+5^0 = 50{,}9$, d. h. wir erhalten die beiden Hydrate:

$$CaCl_2 + 6{,}5\,H_2O \text{ bei } -15^0$$

und

$$CaCl_2 + 5{,}5\,H_2O \text{ bei } +5^0.$$

Allerdings, wären die Umwandlungspunkte feste Temperaturpunkte, so müßte der Übergang von einem Hydrat zum andern sprunghaft stattfinden, und es würde so ein sprungartiges Ansteigen der spezifischen Wärme mit der Temperatur bedingt werden. Eine direkte Entscheidung ist hierüber auf experimenteller Grundlage schwer möglich, da infolge der großen Fehlerquellen die bisher angewandten Bestimmungsmethoden keine genügend exakten Messungen gestatten, vor allem auch die spezifische Wärme als ein Mittelwert innerhalb eines meist mehrere Grade umfassenden Temperaturintervalles gefunden wird.

Andrerseits ließe sich aber auch ein kontinuierlicher Verlauf der Werte für die spezifische Wärme durch die Annahme erklären, daß der Übergang von einer Hydratphase zur andern nicht bei absolut festen

Temperaturen sich vollzieht, sondern daß mit ansteigender Temperatur nur die Neigung wächst, von der einen in die andere überzugehen, so daß bei ein und derselben Temperatur verschiedene Hydrate nebeneinander existieren können. Diese Auffassung ist um so leichter möglich, als die Berechnungen beim Kupfersulfat ($CuSO_4 + 50\,H_2O$) u. a. auf Polymerisationen in der Lösung hinzudeuten scheinen, so daß jedesmal ein größerer Hydratwasserkomplex sich an einen Salzkomplex anlagert. Mit steigender Temperatur läßt nun der Gesamtkomplex ein Wassermolekül nach dem andern fallen, wobei er sich eventuell selbst in einfachere Formen spaltet. In dieser Einzelabtrennung von Wassermolekülen ließe sich also wohl auch eine Erklärung für einen kontinuierlichen Verlauf der Änderungen der spezifischen Wärmen von Salzlösungen mit der Temperatur finden.

Eine weitere Bestätigung der Annahme von Hydraten in wäßrigen Salzlösungen wird wohl meines Erachtens durch folgende Betrachtung geliefert.

Soweit kristallinische Salze farbig sind, weisen die gleichen Substanzen wasserfrei eine von jenen verschiedene Färbung auf. So ist z. B. Kupfersulfat amorph weiß, kristallinisch dagegen blau. Die Blaufärbung wird also durch das Hinzutreten des Wassers bedingt, und zwar ist, wie aus dem festen Aggregatzustand und auch aus den oben (S. 67 ff.) mitgeteilten Rechnungen hervorzugehen scheint, das gesamte Wasser in der dem Eise gleichen Modifikation als Hydratwasser an die Salzmoleküle gebunden. Es ist also nicht normales Wasser, sondern das Hydratwasser, welches die Färbung bedingt.

Nun zeigen aber ausnahmslos verdünnte Salzlösungen die Färbung nicht des wasserfreien, sondern des kristallisierten Salzes. Es ist demnach wohl der Schluß zulässig, daß das Wasser, wenigstens teilweise, in gleicher Modifikation wie im Kristall, d. h. als Hydratwasser, an die gelöste Substanz gebunden ist und so die Färbung hervorruft.

Die Gleichheit der Färbung von Kristallen und wäßrigen Salzlösungen einerseits und die Abhängigkeit der Farbe des Kristalles von Hydratwasser andrerseits scheint also das Bestehen von Hydraten auch in wäßrigen Lösungen wahrscheinlich zu machen.

8. Die Ergebnisse.

1. Calciumchlorid, Kalium- und Ammoniumrhodanat zeigen in wäßrigen Lösungen ein Ansteigen der spezifischen Wärme mit zunehmender Verdünnung und mit wachsender Temperatur.

2. Es wurde die Annahme zu begründen gesucht, daß in wäßrigen Lösungen Hydrate gebildet werden, in denen das Wasser eine dem Eis ähnliche Modifikation annimmt.

3. Die spezifische Wärme wäßriger Salzlösungen läßt sich nach der Mischungsregel aus Salz, normalem Wasser und Hydratwasser berechnen.

4. Die Temperaturabhängigkeit bei Salzlösungen, welche größer ist als die der spezifischen Wärme des Wassers, wird durch Zerfall der gebildeten Hydrate mit der Temperatursteigerung erklärt.

Zum Schlusse sei es mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer Herrn Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. E. Dorn für das liebenswürdige Interesse und die stete Beratung bei Ausführung dieser Untersuchungen meinen verbindlichsten Dank ergebenst auszusprechen.

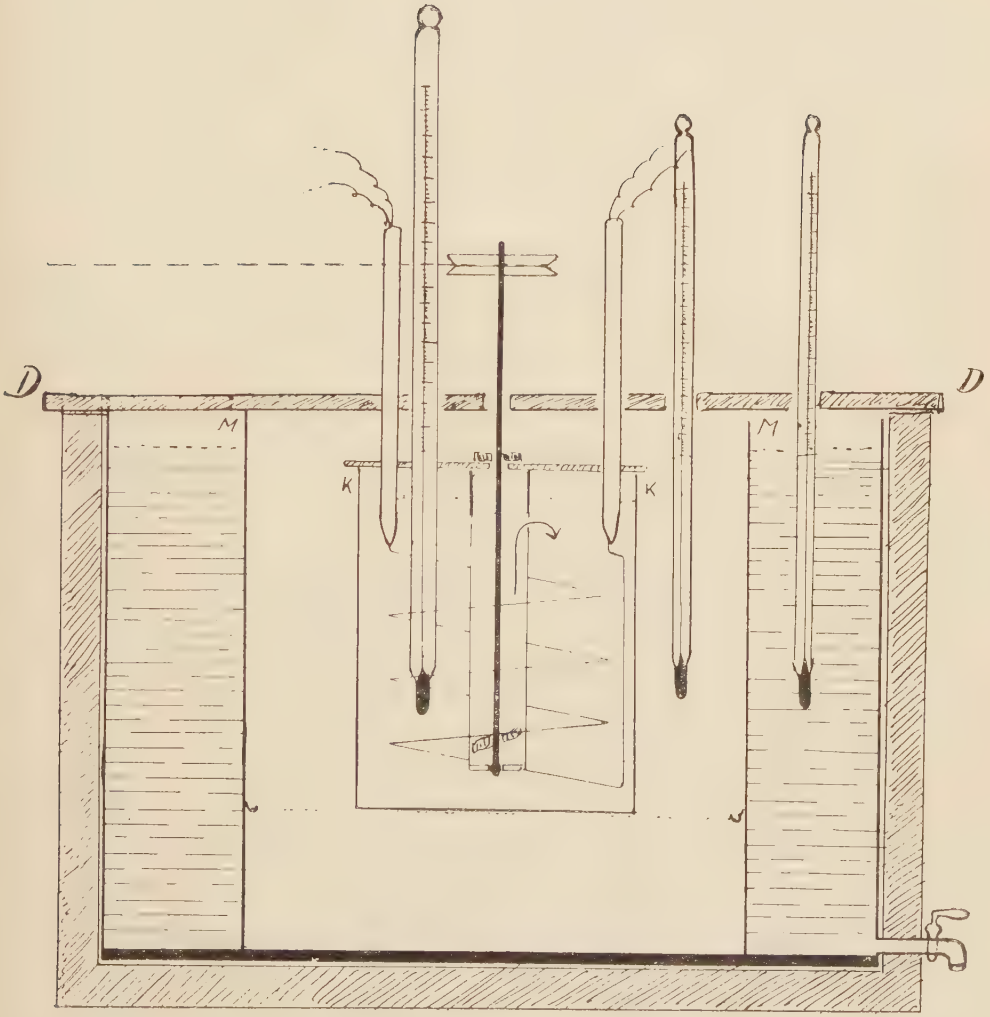


Fig. 1.

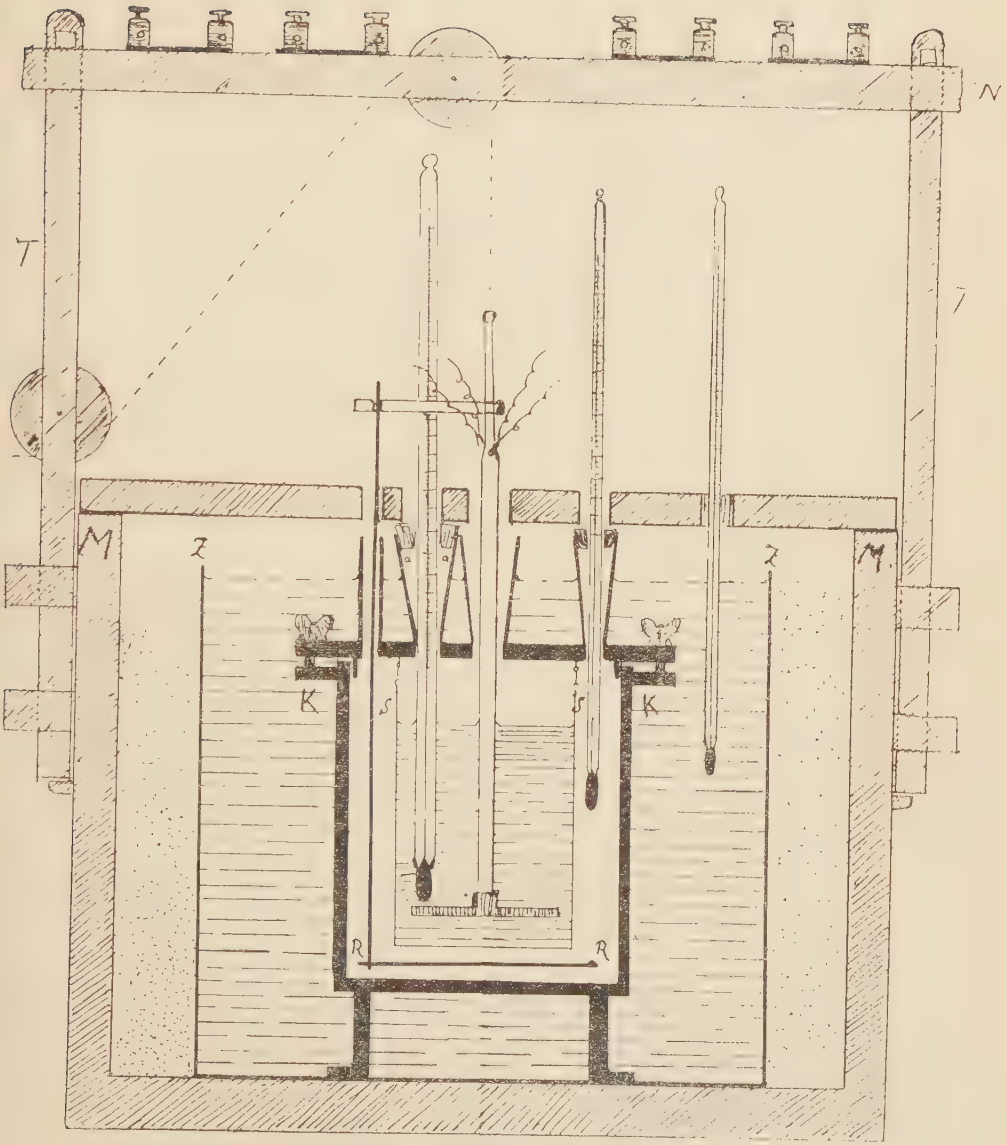
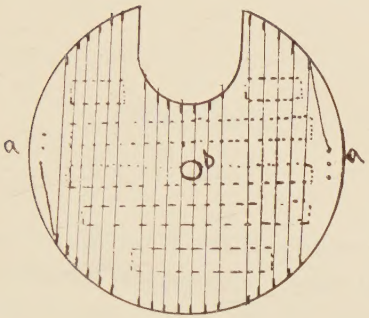


Fig. 2.

Fig. 3.



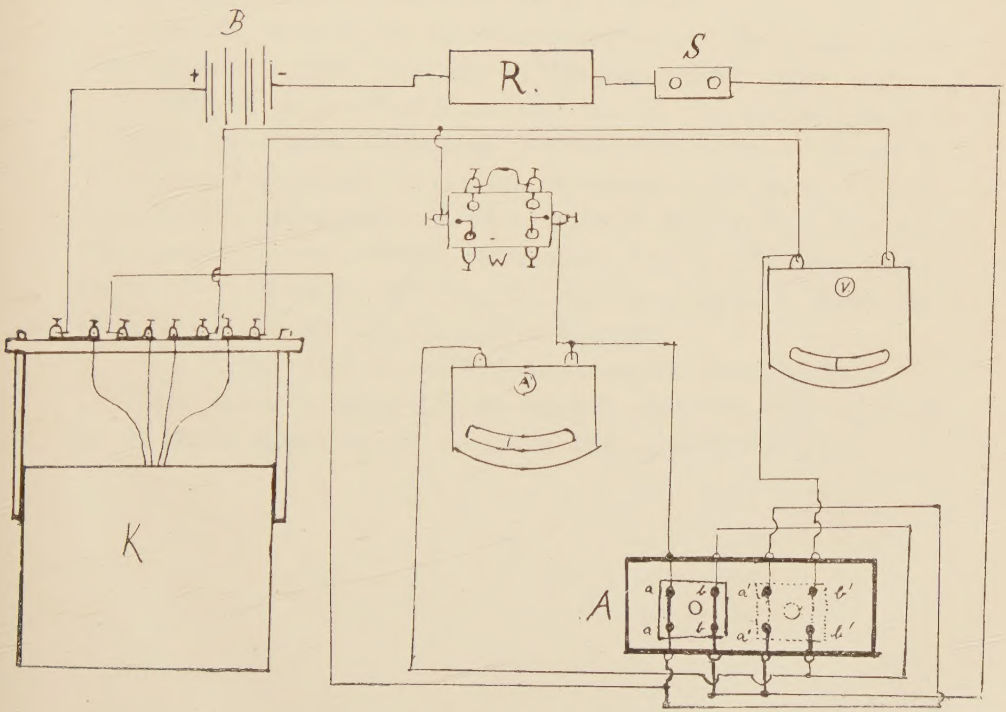


Fig. 4.

Lebenslauf.

Geboren wurde ich, Felix Kurt Maennel, am 4. Februar 1887 zu Halle a. d. S. als Sohn des Gymnasialprofessors Dr. Rudolf Maennel † und seiner Ehefrau Marie, geb. Stade. Ich bin evangelischer Konfession und preußischer Staatsangehörigkeit. Ich besuchte die Vorschule und die Lateinische Hauptschule der Franckeschen Stiftungen in Halle a. d. S., die ich Ostern 1905 mit dem Reifezeugnis verließ.

Seitdem studierte ich Naturwissenschaften und Mathematik zuerst vier Semester in Halle, dann eins in München, zuletzt wieder in Halle.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Übungen der Herren Professoren und Dozenten: Dorn, Volhard †, Eberhard, Vorländer, Bernstein, Vaihinger, Schmidt, Küster, Brückner, Goldschmidt, Robert, Uphues, Zachariä, v. Ruville, Heldmann, Brode, Wüst, Gutzmer, Abert, Walter, Fries, Lüdecke †, Berndt, Menzer, Loofs, Meumann in Halle und Röntgen, Paul, Brunn, Burger in München.

Am 8. Mai 1911 bestand ich die mündliche Doktorprüfung.

Alle meine verehrten Lehrer, besonders Herr Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. E. Dorn, mögen meines dauernden Dankes versichert sein.